

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



**Caracterização Mineralógica, Petrográfica e Geoquímica das
Mineralizações Ferro-Manganesíferas da Toca do Mocho/ Serra
da Mina (Faixa Piritosa Ibérica)**

Rui Miguel Silva Santos

Mestrado em Geologia Económica
Especialização em Prospeção Mineral

Relatório de Estágio orientado por:
Raul Carlos Godinho Santos Jorge
João Manuel Xavier de Matos

Agradecimentos

O presente relatório de estágio foi desenvolvido em parceria com o Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), ao qual gostaria de agradecer por todo o apoio dado durante este trabalho. Deixo ainda um agradecimento à Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e ao Departamento de Geologia por todo o apoio técnico fornecido.

Em primeiro lugar quero deixar um agradecimento especial ao meu orientador, Professor Raul Santos Jorge, pela total disponibilidade, apoio, motivação, imensa paciência (sei que não foi fácil às vezes), força de vontade, por todas as chamadas de atenção, mas talvez o mais importante, por me tornar um melhor profissional e geólogo durante esta longa e interminável etapa.

Quero deixar também uma palavra de agradecimento ao meu coorientador João Matos pelo apoio incondicional fornecido durante este trabalho, por nos ter acompanhado durante as campanhas de campo, pela partilha de metodologias e conhecimento. Agradeço igualmente ao Doutor Luís Albardeiro e Igor Morais (LNEG) pela partilha de conhecimento e ajuda preciosa no processo de recolha de amostras.

Gostaria de agradecer ao Professor Mário Abel e ao Professor Fernando Barriga por ter proporcionado a possibilidade de realizar análises de difração de raios-X e por toda a disponibilidade e ajuda durante o processo de utilização do difratómetro. E à Professora Isabel Costa pela disponibilidade e ajuda no tratamento de dados de química mineral.

Um grande agradecimento à Doutora Cyntia Mourão pela disponibilidade e simpatia durante todo o meu período de trabalho nos laboratórios e pela produção de lâminas delgadas polidas e superfícies polidas. E ao Doutor Pedro Rodrigues pela total disponibilidade, paciência e simpatia durante o processo de obtenção de dados de química mineral e pelo posterior acompanhamento e ajuda no tratamento dos dados.

Um agradecimento especial à Doutora Ana Mourato do Departamento de Química da FCUL por toda a disponibilidade e simpatia e por ter possibilitado a realização de análises de raios-X no departamento de química. E por toda a ajuda posterior com o tratamento dos dados.

Gostaria ainda de agradecer aos meus amigos Franca Barata, Maria, Jardas, Tasga e Soares, por todas as conversas e jantaras e, principalmente, por todo o apoio e ajuda durante o desenvolvimento deste longo trabalho. Deixo ainda um agradecimento aos restantes colegas de mestrado, que de alguma forma também ajudaram ao longo destes anos.

Quero deixar um agradecimento especial ao Franca por todo o apoio dado ao longo da tese, mas especialmente na fase final por me ter apoiado e motivado nos momentos mais stressantes.

Um forte obrigado a todos os meus amigos, ao caszinho Márcia Gomes e Luís Pita, David Monteiro e Miguel Sena, por me ouvirem falar sobre algo que não vos é normal... Geologia, por todo o apoio e por tornarem a minha vida mais preenchida.

Obrigado à minha família, especialmente à minha Mãe e ao meu Pai por tornarem isto possível e por todo o apoio e paciência ao longo deste infinito trabalho. Um grande obrigado aos meus irmãos por todo o apoio, momentos mais descontraídos e divertidos e por me darem os melhores sobrinhos do mundo que são uma das minhas maiores alegrias.

Last but not least, o maior OBRIGADO à Inês que foi, sem dúvida, a pessoa mais importante ao longo deste trabalho, tendo sido o meu maior apoio e fonte de motivação. Estarei eternamente agradecido por me acompanhares nesta jornada stressante e por estares sempre disponível para me ouvir e ajudar a ultrapassar todos os entraves ao longo deste trabalho.

Resumo

Inserido no sector W da Faixa Piritosa Ibérica, o jazigo filoniano ferro-manganesífero da Toca do Mocho/Serra da Mina representa uma das mineralizações mais importantes de todo o sistema filoniano Fe-Mn da faixa Cercal-Odemira.

Este trabalho tem o intuito de complementar estudos anteriores, através da caracterização mineralógica, petrográfica e geoquímica dos minérios do sector de Toca do Mocho e, deste modo, aprofundar o conhecimento da génese deste importante jazigo da faixa Cercal-Odemira.

Na sequência dos trabalhos de campo foram seleccionados seis afloramentos chave, onde foi realizada uma campanha de amostragem sistemática e representativa dos diferentes tipos de minério identificados com base em critérios mineralógicos e texturais. Subsequentemente, efetuou-se a caracterização mineralógica, petrográfica e geoquímica das amostras.

Com base nos dados mineralógicos, petrográficos, de química mineral e litogeoquímica, os minérios estudados do sector de Toca do Mocho foram divididos em dois tipos, no minério do tipo I (A e B) e do tipo II. O minério do tipo I-A traduz o preenchimento inicial do filão mineralizado e é composto predominantemente por hematite + goethite, acompanhado, em menores proporções, por pirolusite, quartzo e galena. O minério do tipo I-B representa a sobreposição de eventos de brechificação e remobilização tectónica associada ao preenchimento polifásico do filão e é constituído por goethite ± hematite ± pirolusite ± criptomelano ± manganomelano ± quartzo. O minério do tipo II espelha o incremento de fenómenos de enriquecimento supergénico sobre os tipos de minério anteriormente referidos e é definido pela associação mineral: goethite + pirolusite + criptomelano ± coronadite ± ramsdellite ± manganomelano ± quartzo ± barite.

Do ponto de vista geoquímico os diferentes tipos de minério são caracterizados por elevados conteúdos em Fe_2O_3 e MnO , estando as maiores concentrações de MnO associadas aos minérios do tipo II. Os diferentes tipos de minério exibem, invariavelmente, valores muito baixos de Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , S. Os minérios do tipo I-A, são igualmente caracterizados por: i) elevados conteúdos em Zn e Pb; e ii) anomalia de Ce ligeiramente negativa. O minério do tipo I-B é definido por: i) conteúdos mais reduzidos em Zn e Pb comparativamente aos restantes tipos de minério; ii) conteúdos mais elevados em Cu, As, Ba e Sr relativamente ao minério do tipo I-A; iii) anomalia de Ce inexistente. Os minérios do tipo II, em regra, exibem anomalias de Ce ligeiramente positivas e concentrações mais elevadas que os minérios do tipo I em diversos elementos traço (e.g., Zn, Pb, Ba, Cu e Sr). A totalidade das amostras estudadas exibem valores ligeiramente negativos da anomalia de Eu.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, concluiu-se que a mineralização ferro-manganesífera da Toca do Mocho/Serra da Mina é produto de um sistema hidrotermal associado à circulação focalizada de fluidos, enriquecidos principalmente em Fe e Mn, ao longo de falhas tardi-variscas (direção SW-NE). Posteriormente o jazigo da Toca do Mocho foi afetado por fenómenos de enriquecimento supergénico que foram responsáveis pela destabilização das paragénese primárias e consequente formação de fases mineralógicas secundárias, tais como goethite, criptomelano, manganomelano (*s.l.*) e coronadite.

Palavras-Chave: Mineralização filoniana ferro-manganesífera; Faixa Cercal-Odemira; Litogeoquímica; Fluidos hidrotermais; Enriquecimento supergénico.

Abstract

The iron-manganese vein deposit of Toca do Mocho/Serra da Mina is located in the west sector of the Iberian Pyrite Belt and represents one of the most important mineralizations in the entire Fe-Mn vein system of the Cercal-Odemira belt.

This research work aims to add information to previous studies through the mineralogical, petrographic, and geochemical characterization of the ores present in the Toca do Mocho sector. Hopefully enabling a better understanding of the genesis of this deposit of the Cercal-Odemira belt.

Six key outcrop areas were selected during the field campaign to obtain systematic and representative sampling of the different ores based on mineralogical and textural criteria. Subsequently a mineralogical, petrographic, and geochemical characterization was conducted.

Based on mineralogical, petrographic, mineral chemistry and lithogeochemistry data, the ores studied in the Toca do Mocho sector were divided in two types, type I (A and B) and type II. Type I-A ore reflects the initial filling of the mineralized vein and is predominantly composed of hematite + goethite, accompanied in smaller proportions by pyrolusite, quartz and galena. Type I-B ore represents the overlapping of brecciation and tectonic remobilization events associated with the polyphasic filling of the vein and consists of goethite \pm hematite \pm pyrolusite \pm cryptomelane \pm manganomelane \pm quartz. Type II ore reflects the increase of supergene enrichment phenomena that affected both ore types previously mentioned and is defined by the mineral association: goethite + pyrolusite + cryptomelane \pm coronadite \pm ramsdellite \pm manganomelane \pm quartz \pm baryte.

From a geochemical point of view the two ore types are characterized by high amounts of Fe₂O₃ and MnO. The higher concentrations of MnO are associated with the type II ore. The different ore types clearly exhibit minimal amounts of Al₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, TiO₂, S. Type I-A ore are also characterized by: i) high concentration of Zn and Pb; ii) slightly negative Ce anomaly. Type I-B ore is defined by: i) low amounts of Zn and Pb when compared to the other ore types; ii) higher amounts of Cu, As, Ba and Sr than type I-A ore; iii) No Ce anomaly. Type II ores generally exhibit slightly positive Ce anomalies and higher concentrations of several trace elements than type I ore (*e.g.* Zn, Pb, Ba, Cu and Sr). All studied samples are characterized by slightly negative Eu anomalies.

These results demonstrate that the iron-manganese mineralization of Toca do Mocho/Serra da Mina is a product of a hydrothermal system associated with the focused circulation of enriched fluids, namely in Fe and Mn along late-variscan faults (SW-NE). In a later stage the Toca do Mocho mineralization was affected by supergene enrichment processes. These were responsible for the destabilization of the primary parageneses, and consequently for the origin of secondary mineral phases, such as goethite, cryptomelane, manganomelane (*s.l.*) and coronadite.

Key-words: Iron-manganese vein mineralization; Cercal-Odemira Belt; Lithogeochemistry; Hydrothermal fluids; Supergene Enrichment.

Índice

Agradecimentos.....	II
Resumo.....	III
Abstract	IV
Índice de Figuras	VII
Índice de Tabelas.....	X
Lista de Abreviaturas.....	XII
1 Introdução.....	1
2 Enquadramento Geológico Regional.....	2
2.1 Estratigrafia	3
2.2 Geodinâmica.....	5
2.3 Metamorfismo	6
2.4 Mineralizações da FPI.....	7
2.4.1 Metalogenia da Faixa Cercal-Odemira.....	10
3 Enquadramento geológico local	16
4 Metodologias	20
4.1 Preparação das amostras.....	20
4.2 Caracterização petrográfica e mineralógica	21
4.3 Química Mineral /Microsonda Eletrónica	21
4.4 Difração de raios-X	22
4.5 Química de Rocha Total.....	23
5 Reconhecimento de campo e amostragem	24
5.1 Toca do Mocho.....	29
5.1.1 Afloramento A.....	30
5.1.2 Afloramento B.....	30
5.1.3 Afloramento C.....	33
5.1.4 Afloramento D.....	33
5.1.5 Afloramento E	34
5.1.6 Afloramento F	35
6 Caracterização mineralógica e petrográfica	37
6.1 Minério do tipo I.....	37
6.2 Minério do tipo II	41
7 Química Mineral.....	44
7.1 Óxidos e Hidróxidos de Ferro	44
7.1.1 Hematite	44
7.1.2 Goethite	45

7.2	Óxidos de Manganês	47
7.2.1	Pirolusite.....	47
7.2.2	Ramsdellite.....	49
7.2.3	Supergrupo da Holandite.....	51
7.2.3.1	Grupo da coronadite	51
7.2.3.1.1	Coronadite	51
7.2.3.1.2	Criptomelano	53
7.2.3.1.3	Manganomelano	55
7.3	Sulfatos.....	59
7.3.1	Barite	59
7.4	Sulfuretos	59
7.4.1	Galena.....	59
8	Química de Rocha Total.....	60
8.1	Elementos maiores	60
8.2	Elementos traço	62
8.3	Elementos do grupo das terras raras	64
9	Discussão.....	66
10	Conclusões	72
11	Referências Bibliográficas	75
12	Anexos.....	87
	Anexo 1 – Dados e mapas referentes às mineralizações da Faixa Cercal-Odemira.....	87
	Anexo 2 – Difração de raios-X.....	94
	Anexo 3 – Difractogramas obtidos com base nas análises de difração de raios-X.....	95
	Anexo 4 – Padrões utilizados nas análises de microsonda eletrónica.....	109
	Anexo 5 – Limites de deteção das análises de microsonda eletrónica.....	112
	Anexo 6 – Química mineral	113
	Hematite	113
	Goethite	114
	Pirolusite.....	125
	Ramsdellite.....	136
	Coronadite	137
	Criptomelano.....	141
	Manganomelano	149
	Anexo 7 – Química de Rocha Total	151

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Mapa geológico da Zona Sul Portuguesa (adaptado de Oliveira et al., 1992; Barriga et al., 1997; Leistel et al., 1998; Carvalho et al., 1999; Matos et al., 2000, 2006; Tornos 2006; Luz et al., 2019).	2
Figura 2.2 – Coluna litoestratigráfica simplificada da Faixa Piritosa Ibérica (adaptado de Barriga et al., 1997; Pereira et al., 2008b).	3
Figura 2.3 – A) Colunas litoestratigráficas sintéticas, representativas da Faixa Piritosa Ibérica, em Portugal (adaptado de Oliveira et al., 2013). CVS - Complexo Vulcano-Sedimentar; GFQ - Grupo filito quartzítico. B) Colunas litoestratigráficas sintéticas, representativas da Faixa Piritosa Ibérica, em Espanha (adaptado de Tornos, 2006). GFQ - Grupo filito quartzítico; GFBA - Grupo Flysch do Baixo Alentejo.	4
Figura 2.4 – Evolução geodinâmica simplificada da Zona Sul Portuguesa: A) Colisão oblíqua e obducção parcial durante o Devónico Superior; B) Subducção e Colisão e início da distensão intercontinental durante o Fameniano Superior a Carbónico Inferior; C) Deformação transpressiva (com sentido para SW) induzida por reativação da subducção e geração da faixa arqueada, durante o Carbónico Médio (Silva et al., 1990).	6
Figura 2.5 – Mapa de distribuição das Mineralizações Manganésíferas e de Massas de Sulfuretos Maciços: A) Zona Portuguesa; B) Zona Espanhola (adaptado de Silva, 1956; Leistel et al., 1994; Jorge, 2000).	7
Figura 3.1 – Mapa geológico da Faixa Cercal-Odemira (escala 1:200000) com as concessões das mineralizações manganésíferas filonianas mais importantes (adaptado de Carta Geológica e Mineira da Região Cercal-Odemira realizada pelo SFM, 1957 e Oliveira, 1984).	16
Figura 3.2 – Mapa de padrão de alteração hidrotermal desde a zona de S. Luís até ao Cercal (adaptado de Carvalho, 1976). Arg-caulinite e outros minerais de argilas*; sc – sericite e outras micas brancas; cl – clorites; qz – sílica (quartzo); pi – pirite; si – siderite. *Alteração meteórica e supergénica.	20
Figura 5.1 – Mapa geológico das concessões da Toca do Mocho e Serra da Mina (escala 1:5000), estando representadas as zonas de corta a amarelo, e a localização dos afloramentos estudados e da amostragem realizada (Adaptado de Gomes, 1957 e Albardeiro, 1998). G. – Galeria; Pi – Poço inclinado; S. – Sondagem; XY – Corte Geológico. Litologias indicadas conforme a bibliografia. Coordenadas Hayford-Gauss, Lisboa IPCC em metros.	27
Figura 5.2 – Cortes geológicos respetivos a galerias, poços e sondagens realizadas na Mina de Toca do Mocho/Serra da Mina (adaptado de Almeida, 1945; Gomes, 1957).	28
Figura 5.3 – Mapa topográfico da região do Cercal, representado pelas linhas de cota principais e pontos de cota significativos.	29
Figura 5.4 – A – Afloramento principal do filão Toca do Mocho. B – Minério ferro-manganésífero com desenvolvimento de texturas convolutas. Orientação das fotos: NW-SE.	31
Figura 5.5 – Fotos representativas do afloramento B (sector NE). A – Topo da parede da corta; B – Zona inferior da corta; C – Rede de veios de quartzo instalados no minério ferro-manganésífero; D – Rede de veios de quartzo, com textura em pente (comb), instalados no minério ferro-manganésífero; E – Par de veios de quartzo com geometria concêntrica, com textura em pente instalados em mineralização ferro-manganésífera; F – Domínio de barite instalado no minério ferro-manganésífero (à direita na foto); G – Domínio constituído, unicamente, por barite prismática. Orientação das fotos. NW-SE.	32
Figura 5.6 – Fotografia do afloramento C, observando-se o filão ferro-manganésífero, com textura maciça, cortado por um veio de quartzo. Orientação da foto: W-E.	33
Figura 5.7 – Fotografia do afloramento D, observando-se um troço do filão ferro-manganésífero. Orientação da foto: NE-SW.	34
Figura 5.8 - A – Perfil de meteorização com hematite e goethite a desenvolverem-se em alvéolos; B – Estruturas alveolares/ tubulares convolutas; C) Fratura preenchida por barite. Orientação das fotos: N60°E-S60°W. .	35
Figura 5.9 – Fotografia do afloramento F. Terminação do filão ferro-manganésífero (marcado pelas linhas a tracejado na figura) do sector de Toca do Mocho. Orientação das fotos: N70°E-S70°W.	36
Figura 6.1 – A-Minério ferro-manganésífero caracterizado por uma matriz hematítica que se encontra a ser substituída por goethite (amostra TM 16); B-Minério do tipo I-B típico, observando-se predominantemente goethite com textura maciça, no entanto na parte inferior da amostra observa-se o desenvolvimento de goethite com texturas botrioidais com estrutura fibrosa radiada; Domínio de quartzo associado a pirolusite e hidróxidos de manganês com textura maciça (amostra TM 6); C-Minério ferro-manganésífero caracterizado por texturas maciças e alveolares convolutas (amostra TM 12); D-Minério ferro-manganésífero caracterizado	

por apresentar uma textura convoluta, cortado por veios de barite; E-Pirolusite acicular com crescimento radial e criptomelano que se desenvolve com crescimento rítmico; F-Pirolusite acicular com distribuição radial e cristais de quartzo euédrico. Pir – pirolusite; Crp – criptomelano; Qz – quartzo.	39
Figura 6.2 – A-Matriz hematítica com textura maciça que se encontra a ser substituída por goethite; B-Imagem de eletrões retrodifundidos que evidencia os cristais anédricos de galena; C-Goethite botrioidal com estrutura fibrosa; D-Cavidade preenchida por pirolusite; este mineral encontra-se a ser substituído por criptomelano; intercrescimentos entre goethite e criptomelano; E-Intercrescimentos entre goethite e criptomelano; F-Bolsada preenchida por criptomelano que se desenvolve com textura rítmica; G-Bolsada preenchida por pirolusite e manganomelano, e intercrescimentos entre goethite e manganomelano, com o desenvolvimento de dendrites de goethite (Cf. com os comentários do texto da tese); H-Bolsada preenchida por criptomelano com crescimento rítmico; I-Bolsada de manganomelano, e intercrescimentos entre a goethite e as fases manganésíferas, associados à corrosão da goethite. Hem – hematite; Gth – goethite; Gn – galena; Crp – criptomelano; Pir – pirolusite; Man – manganomelano.	40
Figura 6.3 – A-Minério ferro-manganesífero com textura maciça. Observa-se igualmente um domínio com textura cavernosa; B- Minério ferro-manganesífero compacto caracterizado por texturas maciças; C-Minério ferro-manganesífero com textura brechóide onde se observa clastos de quartzo no seio do minério; D-Minério ferro-manganesífero cortado por uma rede anastomosada de veios constituídos por fases manganésíferas; E-Minério ferro-manganesífero poroso, onde se observa as cavidades preenchidas por quartzo de exsudação (Amostra TM 4).	41
Figura 6.4 – A-Goethite maciça, no centro, a ser substituída por goethite com textura convoluta; B-Cavidade, entre goethite botrioidal, preenchida por pirolusite acicular com distribuição radial e criptomelano; C-Cavidade, entre goethite botrioidal, preenchida por pirolusite acicular com crescimento radial. Observam-se intercrescimentos entre a goethite botrioidal e as fases manganésíferas; D-Cavidade, entre goethite maciça, preenchida por ramsdellite, que se encontra a ser substituída por criptomelano (lado direito da imagem). Observa-se que a goethite maciça se encontra corroída, estando os vazios preenchidos por hidróxidos de manganês (lado esquerdo da imagem); E-Cavidade preenchida por pirolusite que se encontra quase totalmente substituída por manganomelano. Observa-se, no interior do retângulo preto, barite anédrica; F-Imagem de eletrões retrodifundidos que coloca em evidência o cristal de barite anédrico; G-Veio, que corta o minério do tipo II, constituído por pirolusite que se encontra a ser substituído, da periferia para o centro, por criptomelano; H-Cavidade, entre goethite maciça e quartzo, preenchida por pirolusite, criptomelano e coronadite; I-Imagem de eletrões retrodifundidos que coloca em evidência a presença de coronadite, que ocorre intimamente associada ao criptomelano. Pir – Pirolusite; Crp – Criptomelano; Gth – Goethite; Man – Manganomelano; Qz – Quartzo; Cor – Coronadite.	43
Figura 7.1 – Correlação entre os principais elementos químicos (Fe, Si, Mn, Mg, Pb, Co e Zn) presentes na hematite.	45
Figura 7.2 – Diagrama Fe – Mn*10 – Si*10 para as goethites estudadas.	47
Figura 7.3 – Correlação entre os principais elementos químicos (Fe, Mn, Si, Zn, Co, Pb e Al) presentes na goethite.	47
Figura 7.4 – Correlação entre os principais elementos químicos (Mn, Si, Fe, Al, Pb, Ba, Zn, Cu, Na, K) presentes na pirolusite.	49
Figura 7.5 – Correlação entre os principais elementos químicos (Mn, Fe, Si, Al, Ba, Pb, K, Na) presentes na ramsdellite.	50
Figura 7.6 – Relação entre elementos químicos (Mn, Fe, Al e Zn) presentes na composição química da coronadite.	53
Figura 7.7 – Relação elementos químicos (Pb, Ba, Mg, K e Na) presentes na composição química da coronadite.	53
Figura 7.8 – Correlação entre os principais elementos químicos, na posição octaédrica, (Mn, Fe, Al, Zn e Cu) presentes no criptomelano.	55
Figura 7.9 - Correlação entre os principais elementos químicos (K, Ba, Pb, Na e Ca) presentes no criptomelano.	55
Figura 7.10 – Correlação entre os principais elementos químicos, na posição octaédrica, (Mn, Fe, Al, Zn e Cu) presentes no manganomelano.	56

Figura 7.11 – Diagrama dos minerais do grupo da coronadite (adaptado de Pack et al., 2000 e Albuquerque et al., 2017).	58
Figura 7.12 – Imagem de eletrões retrodifundidos: A - Duas bolsadas, uma constituída unicamente por criptomelano (à esquerda) e outra contituída por intercrescimentos entre criptomelano e coronadite (à direita); B - Bolsada constituída por intercrescimentos entre criptomelano e coronadite. Crp – Criptomelano; Cor – Coronadite.	58
Figura 8.1 – Componentes maiores das amostras estudadas, normalizados contra os valores da crosta continental superior (CCS).	61
Figura 8.2 – A – Razões normalizadas dos elementos traço contra os da crosta continental superior (CCS); B – Razões normalizadas, de exalitos de Si-Fe-Mn da FPI (adaptado de Leistel, 1998), contra os da crosta continental superior.	63
Figura 8.3 – A) Razões normalizadas dos elementos do grupo das terras raras contra os da crosta continental superior (CCS); B) Razões normalizadas dos elementos do grupo das terras raras contra o condrito (C1).	65
Figura 9.1 – Diagramas de classificação para diferenciar depósitos de origem hidrotermal e hidrogena: A – Diagrama triangular Fe vs (Co+Ni+Cu)*10 vs Mn para distinguir depósitos hidrotermais e hidrogenos (Bonatti et al., 1972); B – Diagrama triangular $15*(Ni+Cu)$ vs $100*(Zr+Y+Ce)$ vs $(Fe+Mn)/4$ para classificação dos depósitos manganésíferos (adaptado de Pharoe et al., 2020). (1) – Heshmatbehzadi & Shahabpour, 2010; (2) – Sasmaz et al. (2014); (3) – Salem et al. (2012); (4) – Leistel et al. (1998).	70
Figura 9.2 – Diagramas de classificação para diferenciar depósitos de origem hidrotermal, hidrogena e/ou supergénica: A - Diagrama Co/Zn vs Co+Ni+Cu para distinguir entre depósitos hidrotermais e depósitos hidrogenos (adaptado de Toth, 1980); B – Diagrama de dispersão La vs Ce para distinguir depósitos hidrotermais e depósitos associados a fenómenos de enriquecimento (adaptado de Toth, 1980; Nath et al, 1997; Pharoe et al., 2020). (1) – Heshmatbehzadi & Shahabpour, 2010; (2) – Sasmaz et al. (2014); (3) – Salem et al. (2012); (4) – Leistel et al. (1998).	71
Figura 9.3 – A – Diagrama Eh-pH do sistema Fe-S-O-H. As atividades assumidas para as espécies assumidas são $Fe = 10^{-6}$, $S = 10^{-3}$, assumindo que a hematite é a fase de Fe (III) predominante (adaptado de Brookins, 1987); B – Diagrama Eh-pH do sistema Mn-C-S-O-H a 25°C e 1 bar. As atividades assumidas para as espécies assumidas são: $Mn = 10^{-6}$, $C, S = 10^{-3}$ (adaptado de Brookins, 1987 e Mucke et al., 1999).	72
Figura 12.1 - Cortes geológicos da mina de Serra das Tulhas (adaptado de Gomes, 1957). Litologias indicadas conforme a bibliografia.	91
Figura 12.2 – Mapa geológico das concessões da Toca do Mocho e Serra da Mina (escala 1:5000), estando representadas as zonas de corta a amarelo, e a localização dos afloramentos estudados e da amostragem realizada (Adaptado de Gomes, 1957 e Albardeiro, 1998. Litologias indicadas conforme a bibliografia. Coordenadas Hayford-Gauss, Lisboa IPCC em metros.	93

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Características gerais das mineralizações da Faixa Cercal-Odemira. #1 – Ver Figura 3.1; #2 – Tonelagem de minério ferro-manganesífero calculada à data de 1945; #3 – Tonelagem de barite calculada à data de 1945; #4 – Tonelagem de minério calculada à data de 1971; #5 - Zonalidade comum: faixa de quartzo a muro e uma faixa de barite a tecto do filão ferro-manganesífero. Tanto as faixas de quartzo e barite podem ocorrer intercaladas no minério; #6 - Quartzo e barite ocorrem, igualmente, disseminados na mineralização ferro-manganesífera; #7 – Alteração hidrotermal associada à mineralização: alteração hematítica, argilítica, sericitica, clorítica e/ou silicificação. Ref. – Referências bibliográficas. (i) Almeida (1945); (ii) Almeida e Barros (1946); (iii) Carvalho et al. (1971); (iv) Plimer & Carvalho (1982); (v) Albardeiro (1998); (vi) Matos & Rosa (2001); Matos et al. (2013); Rosa et al. (2013); (ix) Alves & Kampf (2017).	15
Tabela 4.1 – Dados sintetizados referentes às amostras. L.D.P. – Lâmina Delgada Polida; DRX – Difração de raios-x; QRT – Química de Rocha Total.	21
Tabela 4.2 – Condições analíticas da difracção de raios-X.	22
Tabela 7.1 - Estatística dos dados de microsonda eletrónica obtidos para a hematite no minério do tipo I-A, em wt % (n=15). Os valores de NiO, CuO, TiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , WO ₃ , Ag ₂ O e ZrO ₂ encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.7).	45
Tabela 7.2 - Estatística dos dados obtidos por microsonda eletrónica para a goethite, em wt %. Os valores de TiO ₂ , SnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ , WO ₃ , Au ₂ O, Ag ₂ O e ZrO ₂ encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.7).	46
Tabela 7.3 - Estatística dos dados obtidos de microsonda eletrónica para a pirolusite, em wt %. Os valores de SnO ₂ , TiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Au ₂ O, Ag ₂ O e ZrO ₂ encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.7).	48
Tabela 7.4 – Estatística dos dados obtidos em microsonda eletrónica para a ramsdellite, em wt % (n=13). Os valores de SnO ₂ , TiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Au ₂ O, Ag ₂ O e ZrO ₂ encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.7).	50
Tabela 7.5 – Estatística dos dados obtidos por microsonda eletrónica para a coronadite, em wt % (n=52). Os valores de Bi ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Au ₂ O, Ag ₂ O e ZrO ₂ encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.7).	52
Tabela 7.6 - Estatística dos dados obtidos por microsonda eletrónica para o criptomelano, em wt % (n=111). Os valores de Cr ₂ O ₃ , Au ₂ O, ZrO ₂ e SnO ₂ encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.7).	54
Tabela 7.7 - Dados de microsonda eletrónica obtidos para o manganomelano (n=10), em wt %. Os valores de Cr ₂ O ₃ , Au ₂ O, ZrO ₂ e SnO ₂ encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.7).	56
Tabela 7.8 – Análises obtidas de barite em microsonda eletrónica. Os valores detetados para os óxidos CuO, ThO ₂ e CaO encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.8).	59
Tabela 7.9 - Dados obtidos, em microsonda eletrónica, de galena, em wt % (n=6). Os valores de Bi, Au, Ag, Ge, Mo, As e Ni encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.9).	60
Tabela 12.1 - Mineralizações filonianas da região Cercal-Odemira (adaptado de Garcia, 1946, Gomes, 1957 e Matos et al., 2013).	87
Tabela 12.2 - Análises de QRT de minério ferro-manganesífero, colhido em diferentes galerias, poços e sondagens, dos sectores da Serra da Mina e Toca do Mocho (Adaptado de Almeida, 1945; Gomes, 1957). Teores médios de Fe ₂ O ₃ , MnO, P, S, Al ₂ O ₃	90
Tabela 12.3 - Condições analíticas das análises de difração de raios-X (Departamento de Química da FCUL). .	94
Tabela 12.4 – Padrões elementares da microsonda eletrónica utilizado para os óxidos.	109
Tabela 12.5 – Padrões elementares da microsonda eletrónica utilizado para os sulfuretos.	110
Tabela 12.6 – Padrões elementares da microsonda eletrónica utilizado para a barite.	111
Tabela 12.7 – Limites de deteção da microsonda eletrónica para os óxidos e hidróxidos.	112
Tabela 12.8 – Limites de deteção da microsonda eletrónica para a barite.	112
Tabela 12.9 – Limites de deteção da microsonda eletrónica para a Galena.	112
Tabela 12.10 – Dados obtidos, em microsonda eletrónica, de hematite, em wt %. Os valores de Bi ₂ O ₃ , Ag ₂ O, Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ , NiO, ZrO ₂ , CuO e WO ₃ encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.8).	113

Tabela 12.11 – Dados obtidos, em microsonda eletrónica, de goethite, em wt %. Os valores de TiO_2 , SnO_2 , Cr_2O_3 , Bi_2O_3 , WO_3 , Au_2O , Ag_2O e ZrO_2 encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.8).	114
Tabela 12.12 – Dados obtidos, em microsonda eletrónica, de pirolusite, em wt %. Os valores de SnO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Au_2O , Ag_2O e ZrO_2 encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.8).	125
Tabela 12.13 – Dados obtidos, em microsonda eletrónica, de ramsdellite, em wt %. Os valores de SnO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Au_2O , Ag_2O e ZrO_2 encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.8).	136
Tabela 12.14 – Dados obtidos, em microsonda eletrónica, de coronadite, em wt %. Os valores Bi_2O_3 , Cr_2O_3 , Au_2O , Ag_2O e ZrO_2 encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.8).	137
Tabela 12.15 – Dados obtidos, em microsonda eletrónica, de criptomelano, em wt %. Os valores de Cr_2O_3 , Au_2O , ZrO_2 e SnO_2 encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.8).	141
Tabela 12.16 - Dados obtidos, em microsonda eletrónica, de manganomelano, em wt %. Os valores de Cr_2O_3 , Au_2O , ZrO_2 e SnO_2 encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.8).	149
Tabela 12.17 – Dados obtidos nas análises de química de rocha total utilizando os métodos analíticos INAA, FUS-ICP e GRAV.	151
Tabela 12.18 – Dados obtidos nas análises de química de rocha total utilizando os métodos analíticos FUS-ICP, TD-ICP e FUS-MS.	151
Tabela 12.19 – Dados obtidos nas análises de química de rocha total utilizando os métodos analíticos FUS-ICP e TD-ICP.	151
Tabela 12.20 – Resultado dos óxidos e S (wt %) obtidos em química de rocha total com base em Fus – ICP. LOI – Loss on Ignition.	152
Tabela 12.21 - Resultados dos elementos traço (ppm) obtidos em química de rocha total.	152
Tabela 12.22 - Resultados dos elementos de terras raras (ppm) obtidos em química de rocha total.	152
Tabela 12.23 – Estatística dos elementos de terras raras dos minérios do sector de Toca do Mocho.	152

Lista de Abreviaturas

Domínios tectono-estratigráficos			
<i>FPI</i>	Faixa Piritosa Ibérica	<i>ZSP</i>	Zona Sul Portuguesa
<i>ZOM</i>	Zona de Ossa Morena		
Unidades Litoestratigráficas			
<i>PQ</i>	Grupo Filito Quartzítico	<i>CVS</i>	Complexo Vulcano-Sedimentar
<i>GFBA</i>	Grupo <i>Flysch</i> do Baixo Alentejo		
Entidades			
<i>LNEG</i>	Laboratório Nacional de Energia e Geologia	<i>EMSC</i>	Empresa Mineira da Serra do Cercal
<i>GeoFCUL</i>	Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa	<i>SFM</i>	Serviço de Fomento Mineiro
Abreviaturas de Minerais (segundo Whitney e Evans, 2010)			
<i>Bar</i>	Barite	<i>Hem</i>	Hematite
<i>Cor</i>	Coronadite	<i>Man</i>	Manganomelano
<i>Crp</i>	Criptomelano	<i>Pir</i>	Pirolusite
<i>Gn</i>	Galena	<i>Qz</i>	Quartzo
<i>Gth</i>	Goethite	<i>Ram</i>	Ramsdellite
Unidades			
<i>a.p.f.u</i>	Átomos por fórmula unitária	<i>wt %</i>	Peso por cento
<i>ppm</i>	Partes por milhão	<i>Mt</i>	Milhões de toneladas
<i>t</i>	Toneladas	<i>km</i>	Quilómetro
<i>m</i>	Metro	<i>cm</i>	Centímetro
<i>mm</i>	Milímetro	<i>µm</i>	Micrómetro
\bar{X}	Média	\tilde{X}	Mediana
<i>V</i>	Volt		
Outros			
Mín.	Mínimo	Máx.	Máximo
Méd	Média	Med	Mediana
D.P.	Desvio padrão	v. m.	Valor máximo
<i>TRL</i>	Terras raras leves	<i>TRP</i>	Terras raras pesadas
<i>s.l.</i>	<i>Sensu lato</i>	<i>e.g.</i>	<i>Exempli gratia</i> (por exemplo)
<i>CCS</i>	Crosta Continental Superior	<i>cf.</i>	<i>Confer</i> (conferir)

1 Introdução

As mineralizações ferro-manganesíferas (Fe-Mn) e manganesíferas (Mn) têm sido alvo de inúmeros trabalhos de caracterização mineralógica, petrografia, geoquímica multi-elementar e isotópica. Este vasto conjunto de dados permitiu estabelecer as principais tipologias de depósitos ferro-manganesíferos e manganesíferos: sedimentares, hidrotermais, hidrogenos, supergénicos e filonianos (*e.g.* Bonatti *et al.*, 1972; Toth, 1980; Roy, 1981, 1988, 1997, 2006; Crerar *et al.*, 1982; Nicholson, 1986, 1988, 1992; Glasby, 1988; Ostwald, 1988, 1993; Gutzmer & Beukes, 1995, 1997; Calvert & Pedersen, 1996; Varentsov, 1996; Nath *et al.*, 1997; Salem *et al.*, 2012). Esta última tipologia de depósitos assume particular importância no contexto da metalogenia do sector W da Faixa Piritosa Ibérica devido à ocorrência de um elevado número de corpos filonianos ferro-manganesíferos, tendo sido demarcado até à década de 50 mais de 100 pequenas minas ao longo de toda a faixa Cercal-Odemira (Carvalho *et al.*, 1971). Regionalmente, para além das mineralizações filonianas ferro-manganesíferas, são também reconhecidas mineralizações: i) ferro-manganesíferas estratóides; impregnações em xistos; arenitos cenozóicos com cimento ferro-manganesífero e crusta pisolítica (Almeida, 1945); ii) filonianas de Zn-Pb-Ag do Torgal; iii) sulfuretos semi-maciços e em *stockwork* do Salgadinho (anexo 1 – tabela 12.1). Foram vários os autores que estudaram as mineralizações presentes na faixa Cercal-Odemira (*e.g.* Almeida 1945; Almeida e Barros, 1946; Almeida *et al.*, 1946; Neiva, 1949; Gomes, 1957; Carvalho *et al.*, 1971; Carvalho, 1976; Albardeiro, 1998; Alves & Kampf, 2017), e que colocaram em evidência as principais características geológicas e mineralógicas das mineralizações de ferro e manganês.

De forma geral o sistema filoniano ferro-manganesífero da faixa Cercal-Odemira apresenta direção média SW-NE e as mineralizações são constituídas predominantemente por óxidos e hidróxidos de Fe e Mn com destaque para a presença de hematite, goethite, pirolusite, psilomelano e limonite (Almeida, 1945; Neiva, 1949; Gomes, 1957; Carvalho *et al.*, 1971; Albardeiro, 1998). A presença de carbonatos de Fe e Mn foi igualmente referenciada por alguns autores (*e.g.* Almeida, 1945; Gomes, 1957; Albardeiro, 1998).

A mineralização filoniana da Toca do Mocho/Serra da Mina, objeto de estudo deste relatório, situa-se a 3 km a oeste da vila do Cercal. Na década de 50, foram calculadas reservas que indicavam 1,25 Mt de minério ferro-manganesífero caracterizado por teores médios de 44 % Fe, 9 % Mn, 14 % Si e 0.2 % S (Gomes, 1957; Carvalho *et al.*, 1971). A mineralização do Rosalgar representa em conjunto com a mineralização Toca do Mocho/Serra da Mina os jazigos mais importantes do sistema filoniano da faixa Cercal-Odemira. Para o jazigo do Rosalgar, localizado a menos de 5 Km a Sul da mineralização de Toca do Mocho/Serra da Mina, eram reconhecidas reservas de 3.4 Mt de minério ferro-manganesífero, sendo caracterizados por teores médios de 35.1 % Fe, 9.6 % Mn, 3184 ppm de Ba, 1220 ppm de Zn e 859 ppm de Pb (Carvalho *et al.*, 1971).

A génese do sistema filoniano ferro-manganesífero e as condições associadas à formação destas mineralizações encontram-se escassamente estudadas. Almeida (1945), propôs que as mineralizações são produto de processos de precipitação de Fe e Mn, predominantemente, sob a forma de carbonatos, tendo estes evoluído para óxidos. Recentemente, Albardeiro (1998), sugeriu a possibilidade da coexistência de óxidos e carbonatos de Fe-Mn primários associados à mineralização de Rosalgar.

Este relatório visa complementar estudos anteriores, através da caracterização mineralógica, petrográfica e geoquímica dos minérios do sector de Toca do Mocho. O desenvolvimento deste trabalho ocorreu em diferentes etapas, tendo sido realizada, numa fase inicial, a revisão da literatura e a reavaliação da informação cartográfica, petrográfica, mineralógica e geoquímica produzida pela Empresa Mineira da Serra do Cercal (EMSC) e pelo Serviço de Fomento Mineiro (atual Laboratório Nacional de Energia e Geologia, LNEG). Posteriormente, foi realizado o reconhecimento de campo

sistemático da área de estudo, tendo sido selecionados seis afloramentos chave para estudo de detalhe do filão ferro-manganesífero e a amostragem sistemática das diferentes tipologias de minérios. Numa fase posterior, procedeu-se à realização do estudo macroscópico dos minérios ferro-manganesíferos, visando a preparação das amostras para o estudo petrográfico, mineralógico e geoquímico. A caracterização mineralógica e petrográfica dos minérios foi realizada com auxílio de microscópios de luz refletida (e transmitida), microsonda eletrónica e difração de raios-x. As análises de química de rocha total foram realizadas pelo laboratório comercial *Actlabs* (Canadá).

2 Enquadramento Geológico Regional

As mineralizações filonianas ferro-manganesíferas da Toca do Mocho/Serra da Mina, objeto de estudo deste trabalho, localizam-se no anticlinal do Cercal, sector W da província metalogenética da Faixa Piritosa Ibérica (FPI), localizada na Zona Sul Portuguesa (ZSP). Neste sector da FPI são igualmente conhecidas outras ocorrências ferro-manganesíferas e, em especial, na faixa Cercal-Odemira (*e.g.* Almeida, 1945; Gomes, 1957; Albardeiro, 1998). Entre inúmeras ocorrências, as minas de Rosalgar e Toca do Mocho/Serra da Mina, assumem particular destaque, quer pela sua dimensão e tonelagem, quer pela importância económica à escala nacional (Gomes, 1957; Carvalho *et al.*, 1971; Carvalho, 1976; Matos *et al.*, 2013; Rosa *et al.*, 2013).

A ZSP insere-se no sector SW da cadeia Varisca Ibérica, estabelecendo contacto a norte com a Zona de Ossa Morena (ZOM) e a sul com a sequência marinha Meso-Cenozóica (figura 2.1). É constituída por 5 domínios: (1) Ofiolito de Beja-Acebuches; (2) Antiforma Pulo do Lobo; (3) Faixa Piritosa Ibérica; (4) Grupo *Flysch* Baixo Alentejo; (5) Sudoeste de Portugal (*e.g.* Ribeiro & Silva, 1983; Oliveira, 1983, 1990; Silva *et al.*, 1990; Ribeiro *et al.*, 1990, 2007).

A FPI, tal como o nome indica, materializa uma cintura arqueada com expressão regional, entre a Marateca (Portugal) e a cidade de Sevilha (Espanha), com uma extensão sensivelmente de 250 km e largura variável (com um máximo de 70 km), e onde ocorrem massas de sulfuretos maciços, frequentemente acompanhadas por corpos manganesíferos de dimensões muito variáveis (*e.g.* Carvalho *et al.*, 1971; Barriga & Carvalho, 1983, Barriga, 1990; Carvalho *et al.*, 1999).

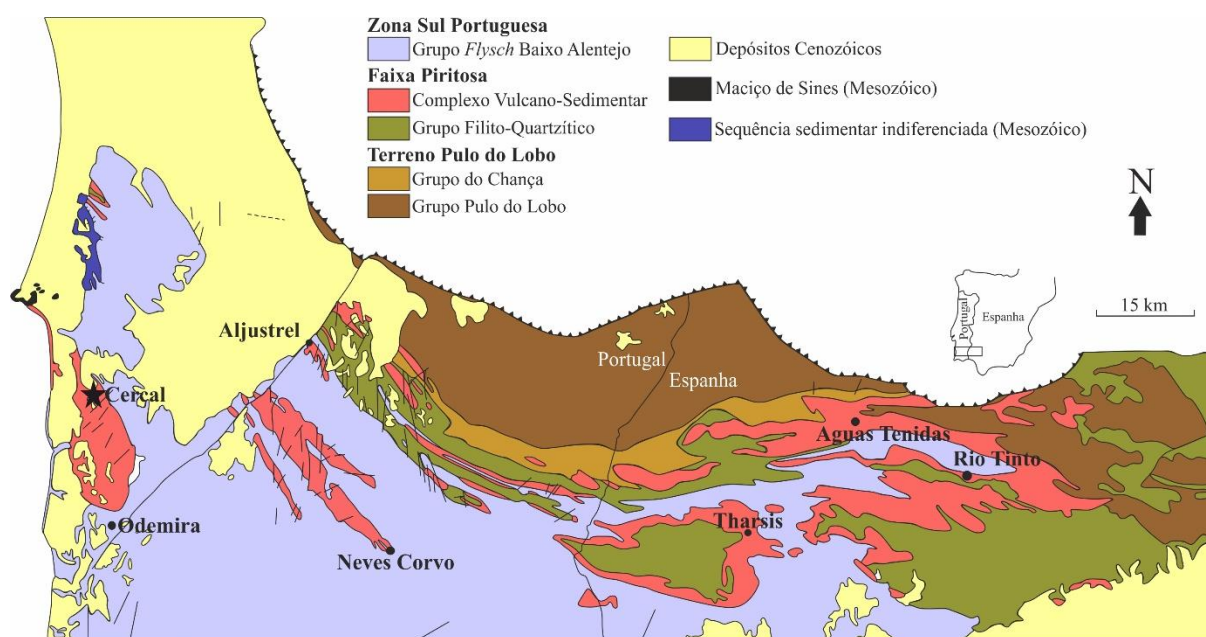


Figura 2.1 – Mapa geológico da Zona Sul Portuguesa (adaptado de Oliveira *et al.*, 1992; Barriga *et al.*, 1997; Leistel *et al.*, 1998; Carvalho *et al.*, 1999; Matos *et al.*, 2000, 2006; Tornos 2006; Luz *et al.*, 2019).

2.1 Estratigrafia

A sucessão estratigráfica da FPI é constituída por três grandes unidades (figura 2.2): Grupo Filito Quartzítico (PQ), Complexo Vulcano-Sedimentar (CVS) e Grupo *Flysch* do Baixo Alentejo (GFBA) (Boogaard, 1967; Schermerhorn & Staton, 1969; Schermerhorn, 1971; Carvalho, 1976; Boogaard & Schermerhorn, 1981; Oliveira, 1983, 1990; Oliveira *et al.*, 2013).

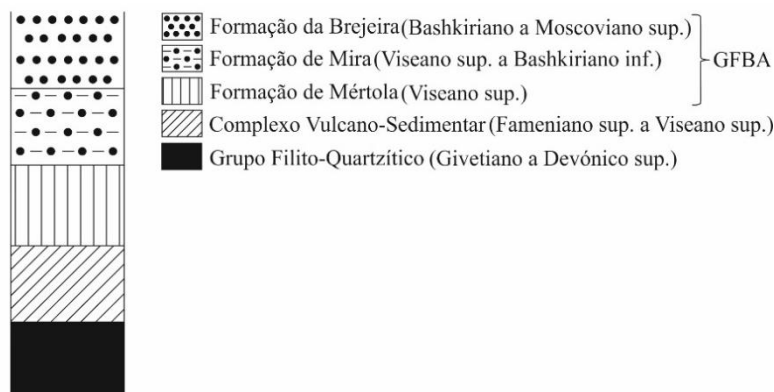


Figura 2.2 – Coluna litoestratigráfica simplificada da Faixa Piritosa Ibérica (adaptado de Barriga *et al.*, 1997; Pereira *et al.*, 2008b).

O PQ é a unidade litoestratigráfica mais antiga da FPI, estando datado do Givetiano inferior a Fameniano superior (*e.g.* Boogaard & Schermerhorn, 1981; Oliveira, 1983, 1990; Pereira *et al.*, 2004, 2008b, 2010; Oliveira *et al.*, 2013). Esta unidade, materializa uma sequência sedimentar detrítica grano crescente, constituída maioritariamente por filitos nos seus termos inferiores e por intercalações de rochas siliciclásticas finas com bancadas areníticas nos níveis superiores da sucessão. A espessura desta unidade deverá ser superior a 2000 m não sendo conhecida a sua base. O contacto entre o PQ e o CVS encontra-se frequentemente marcado pela presença de bancadas de quartzitos e/ou quartzovaques (*e.g.* Oliveira, 1990). Localmente, a fronteira entre o PQ e o CVS pode ser sublinhada pela presença de lentículas de calcários e/ou xistos negros (Mendes *et al.*, 2020). Nos níveis superiores do PQ é comum a presença de fluxos sedimentares gravíticos que apontam para um incremento da instabilidade tectónica da bacia e início da sua compartimentação (*e.g.* Moreno *et al.*, 1996; Saez *et al.*, 1996). Em conjunto, as litofácies e associação de fácies do PQ sugerem uma sedimentação associada a um mar epicontinental pouco profundo afetado por eventos tempestíficos (*e.g.* Oliveira, 1983, 1990; Saéz *et al.*, 1996; Moreno *et al.*, 1996; Quesada, 1998; Oliveira *et al.*, 2005, 2013; Jorge *et al.*, 2007).

O CVS é a principal unidade hospedeira das mineralizações de sulfuretos maciços na FPI (*e.g.* Carvalho *et al.*, 1971; Barriga & Carvalho, 1983; Barriga, 1990; Saez *et al.*, 1996; Carvalho *et al.*, 1999; Tornos, 2006). Datado do Fameniano superior a Viséano superior, o CVS assenta em concordância sobre o PQ sendo constituído por alternâncias de rochas vulcânicas félsicas e máficas intercaladas com sedimentos clásticos (*e.g.* Carvalho, 1976; Oliveira, 1983, 1990; Pereira *et al.*, 2008b). Esta unidade apresenta significativas variações laterais e verticais de fácies (figura 2.3), e de espessura (entre 100 e 600 m) das sequências locais, refletindo uma sedimentação fortemente controlada por uma tectónica extensional localizada. A componente sedimentar, volumetricamente maioritária (~75%), é essencialmente representada por xistos negros, xistos borra de vinho e siltitos. A presença de exalitos siliciosos em diferentes posições estratigráficas do CVS é igualmente notória. A espessura destes níveis é muito variável podendo, em alguns casos, atingir valores superiores a 30 metros. Os exalitos siliciosos estão maioritariamente representados por jaspes e chertes radiolaríticos. Frequentemente associados aos níveis exalíticos ocorrem massas ferro-manganesíferas de reduzidas dimensões (Barriga & Carvalho, 1983; Barriga & Fyfe, 1988; Barriga, 1990; Leistel *et al.*, 1998; Jorge, 2000). A componente vulcânica, de natureza bimodal, exibe um número relativamente reduzido de fácies que materializam as zonas

proximais, intermédias e distais dos centros vulcânicos (Rosa *et al.*, 2008). A composição félsica é largamente superior à máfica a uma escala regional e os jazigos de sulfuretos maciços, quando associados às rochas vulcânicas do CVS, ocorrem junto de centros vulcânicos félsicos (Rosa *et al.*, 2008, 2010). As litologias félsicas de composição riolítica a dacítica e de afinidade calco-alcalina resultaram de processos de fusão parcial da crosta continental, provavelmente gerados durante a ascensão de magmas máficos (Munhá, 1983a, 1990; Mitjavila *et al.*, 1997). As rochas vulcânicas máficas, minoritárias, apresentam composição basáltica e possuem afinidade toleítica ou alcalina, sendo a sua origem compatível com processos de fusão parcial de duas fontes mantélicas distintas do ponto de vista químico e mineralógico (Munhá, 1983a).

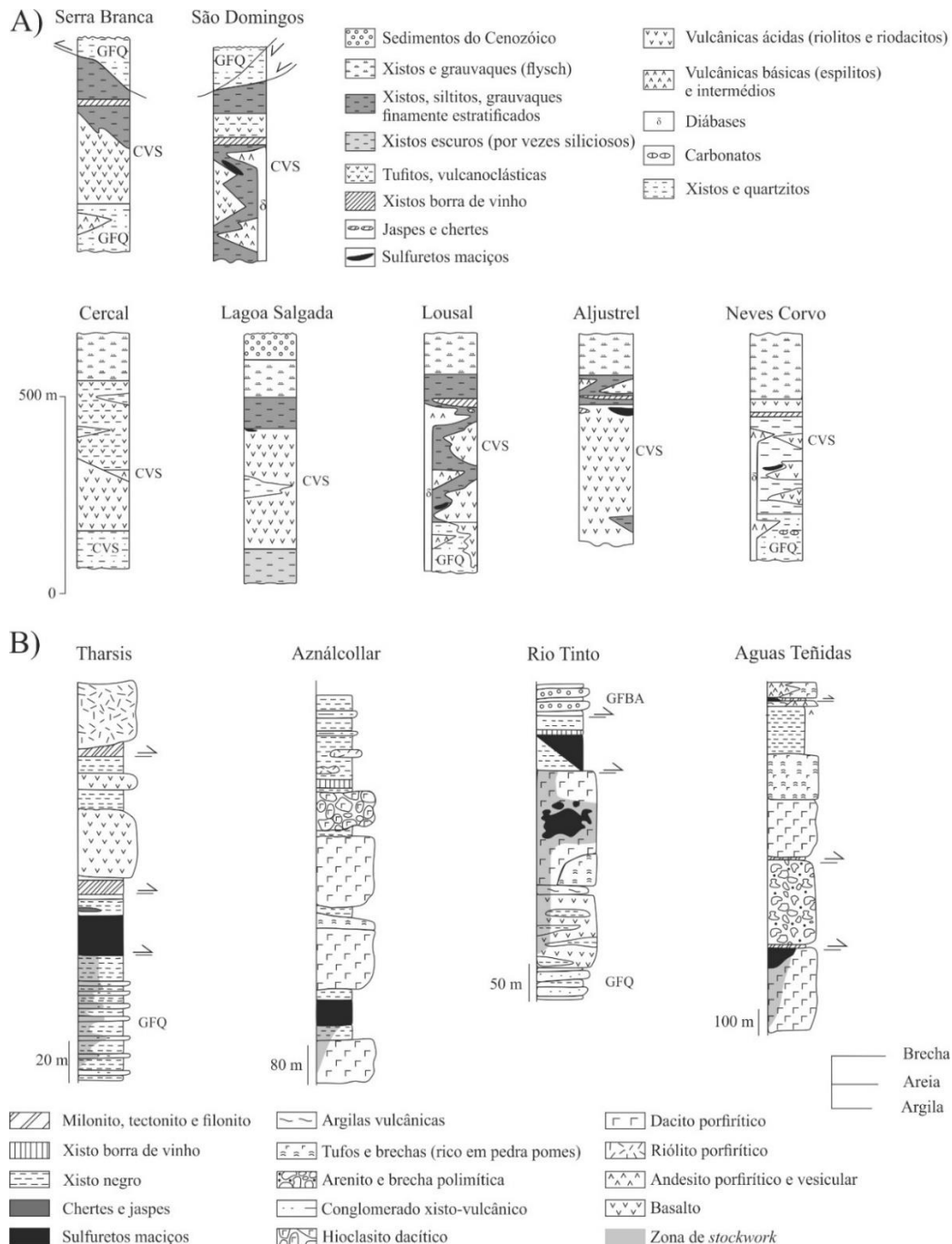


Figura 2.3 – A) Colunas litoestratigráficas sintéticas, representativas da Faixa Piritosa Ibérica, em Portugal (adaptado de Oliveira *et al.*, 2013). CVS - Complexo Vulcano-Sedimentar; GFQ - Grupo filito quartzítico. B) Colunas litoestratigráficas sintéticas, representativas da Faixa Piritosa Ibérica, em Espanha (adaptado de Tornos, 2006). GFQ - Grupo filito quartzítico; GFBA - Grupo Flysch do Baixo Alentejo.

A unidade litoestratigráfica mais recente, o Grupo *Flysch* do Baixo Alentejo, assenta em concordância sobre o CVS e materializa uma sucessão de sedimentos marinhos turbidíticos profundos, com mais de 5000 m de espessura; a deposição desta unidade marca o início de um período de forte subsidência e instabilidade tectónica da bacia como resultado da colisão oblíqua entre a ZSP e a ZOM (e.g. Oliveira, 1983, 1990; Ribeiro *et al.*, 1990, Silva *et al.*, 1990). A sequência estratigráfica do GFBA compreende, da base para o topo, três Formações: Mértola, Mira e Brejeira (Oliveira, 1983, 1990; Oliveira *et al.*, 1979, 2005, 2013). A Formação de Mértola, datada do Viséano médio a superior (Oliveira *et al.*, 2007; Pereira *et al.*, 2007), é formada por espessas bancadas de grauvaques intercalados com xistos e/ou siltitos. Esta formação exibe uma espessura superior a 1000 m e assenta em concordância sobre o CVS; estudos de paleocorrentes indicam progradação para S-SW (Oliveira, 1983, 1988; Oliveira *et al.*, 2013). A Formação de Mira, datada entre o Serpukhaviense e o Bashkiriano médio (Oliveira, 1990), é formada por grauvaques intercalados com xistos e raros conglomerados. Os escassos dados de paleocorrentes existentes indicam progradação para SW. A Formação da Brejeira assenta em conformidade sobre a Formação de Mira e, tal como as Formações anteriores, consiste numa sucessão turbidítica constituída por grauvaques, xistos e quartzositos (Oliveira *et al.*, 2013). Está datada do Bashkiriano superior a Moscoviano inferior (Pereira, 1999; Pereira *et al.*, 2008b). O estudo de paleocorrentes indica fluxos com direcção para SE e E no sector norte e fluxos para N junto à costa (Oliveira, 1983).

2.2 Geodinâmica

Nas últimas décadas foram propostos inúmeros modelos sobre a evolução geotectónica da ZSP/FPI nomeadamente: (1) orógeno intracontinental (Schermerhorn, 1975; Routhier *et al.*, 1980); (2) prisma acrecionário associado a subducção (Bard, 1971; Carvalho, 1972; Bard *et al.*, 1973; Vegas & Muñoz, 1976; Monteiro & Carvalho, 1987); (3) Bacia *back-arc* (Munhá, 1983a; Ribeiro *et al.*, 1983b); (4) *oblique-slip mobile belt* (Badham, 1982; Andrews, 1983); (5) adelgaçamento de uma placa continental (Ribeiro *et al.*, 1983b) e (6) associado a um oroclino (Pereira *et al.*, 2012; Pérez-Cáceres *et al.*, 2016).

Tal como anteriormente referido a ZSP/FPI, é uma faixa arqueada, com estruturas principais de direcção N-S junto ao Atlântico e com direcção E-W perto da fronteira com a Espanha. Os dobramentos apresentam vergência e sentido de movimento para SW, verificando-se um decréscimo do grau de deformação no mesmo sentido (Silva *et al.*, 1990).

A ZSP é caracterizada por dois eventos principais de deformação, tendo o primeiro ocorrido durante o Viséano Superior, apresentando uma direcção NW-SE, gerando mantos de carreamento. A segunda fase de deformação importante ocorreu diacronicamente até ao Vestefaliano Médio, tendo sido responsável pelo dobramento das estruturas, e originado uma clivagem regional.

Na FPI e GFBA as dobras macroscópicas formam estruturas em *en échelon*, sendo consequência de uma componente de cisalhamento esquerdo concomitante com a compressão principal, normal aos planos axiais das dobras. Esta deformação em regime não-coaxial originou uma transecção sinistrogira das clivagens relativamente aos planos axiais das dobras, ou seja, a clivagem apresenta uma direcção próxima de NW-SE, e as dobras apresentam uma direcção próxima de WNW-ESE. A transecção sinistrogira é também confirmada pela geometria registada pelo arranjo das lineações de intersecção contidas nos planos de clivagem em relação às dobras, verificando-se no flanco norte que as lineações de intersecção apresentam mergulhos para N, e no flanco sul apresentam mergulhos para sul (Silva *et al.*, 1990).

Segundo Silva *et al.*, 1990 (figura 2.4) o padrão de deformação tectónico acima descrito é compatível com um processo de subducção para norte (coordenadas atuais) entre a ZSP e a ZOM, com início no Devónico superior, que posteriormente terá evoluído para colisão oblíqua sinistrogira e início de distensão intracontinental, tendo originado condições para a formação de bacias intracontinentais em *en échelon* e bacias de *pull apart* nas margens adelgaçadas da ZSP. Este ambiente geodinâmico foi

igualmente propício ao desenvolvimento de intensa e prolongada atividade vulcânica na FPI. Numa última fase, a deformação transpressiva induzida pela reativação da subducção, terá promovido o principal deslocamento e estiramento da placa, dando a atual geometria arqueada (Silva *et al.*, 1990; Oliveira, 1990; Ribeiro *et al.*, 1990; Oliveira *et al.*, 2013)

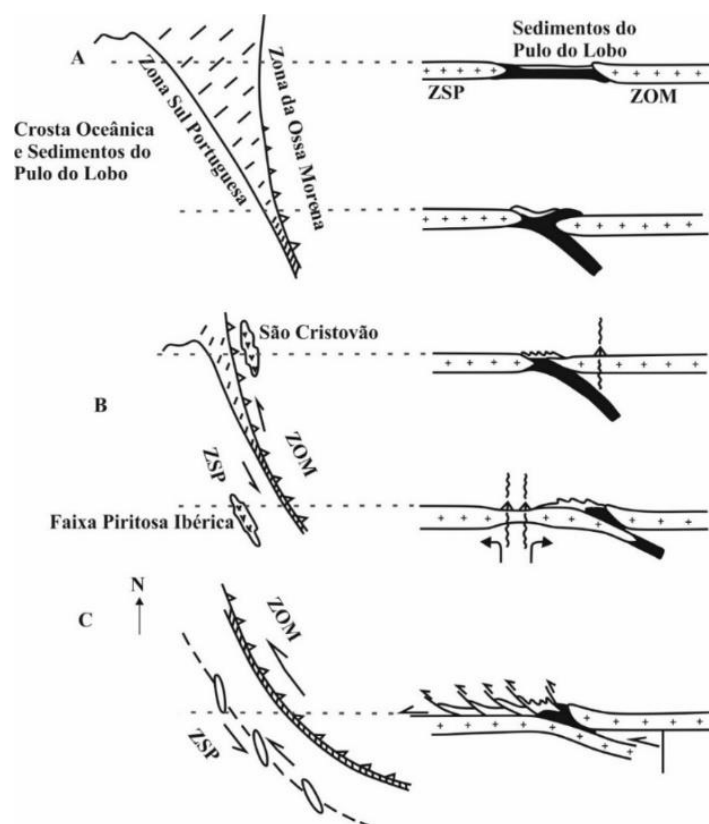


Figura 2.4 – Evolução geodinâmica simplificada da Zona Sul Portuguesa: A) Colisão oblíqua e obducção parcial durante o Devónico Superior; B) Subducção e Colisão e início da distensão intercontinental durante o Fameniano Superior a Carbónico Inferior; C) Deformação transpressiva (com sentido para SW) induzida por reativação da subducção e geração da faixa arqueada, durante o Carbónico Médio (Silva *et al.*, 1990).

2.3 Metamorfismo

Na ZSP a primeira fase de deformação hercínica foi acompanhada por um evento de metamorfismo regional de baixo grau gerado em condições de baixa pressão e compatíveis com gradientes geotérmicos de 40-50 °C/km (Munhá, 1983a). O grau metamórfico aumenta para Norte, tendo sido distinguidas 4 zonas, verificando-se uma evolução da fácies zeolíticas para fácies da prenite-pumpleíte e xistos verdes inferior, até à fácies de xistos verdes, na zona da clorite (Munhá, 1983a). Este episódio de metamorfismo orogénico sobrepõe-se a um evento de alteração hidrotermal regional (*sensus* Barriga & Carvalho, 1983) que precedeu e acompanhou a formação das massas de sulfuretos maciços. Segundo Munhá (1990), este fenómeno é o resultado da circulação convectiva de largos volumes de fluidos, maioritariamente água do mar, através das sucessões estratigráficas da FPI. A alteração hidrotermal regional, marcadamente não-isoquímica, foi fortemente controlada pela permeabilidade primária das sucessões, tendo sido responsável por intensas trocas de Na \pm K, hidratação, oxidação e carbonatação quer dos protólitos félsicos, quer dos protólitos máficos; as paragéneses de alteração e os dados de geoquímica isotópica indicam que as condições de temperatura devem ter oscilado entre 75°C \pm 25°C e 375°C \pm 25°C (Munhá & Kerrich, 1980; Munhá *et al.*, 1980; Barriga & Carvalho, 1983; Barriga & Kerrich, 1984).

2.4 Mineralizações da FPI

A Faixa Piritosa Ibérica é seguramente uma das províncias metalogenéticas de sulfuretos maciços mais emblemática da sua tipologia. O carácter particular desta província está claramente refletido quer no número de jazigos, mais de 88 no total (figura 2.5), incluindo 5 gigantes (> 100 Mt) e 8 supergigantes (>200 Mt) quer na tonelagem total de sulfuretos polimetálicos acumulados cujo valor é superior a 2500 milhões de toneladas (*e.g.* Barriga & Carvalho, 1983; Leistel *et al.*, 1998; Sáez *et al.*, 1999; Oliveira *et al.*, 2013).

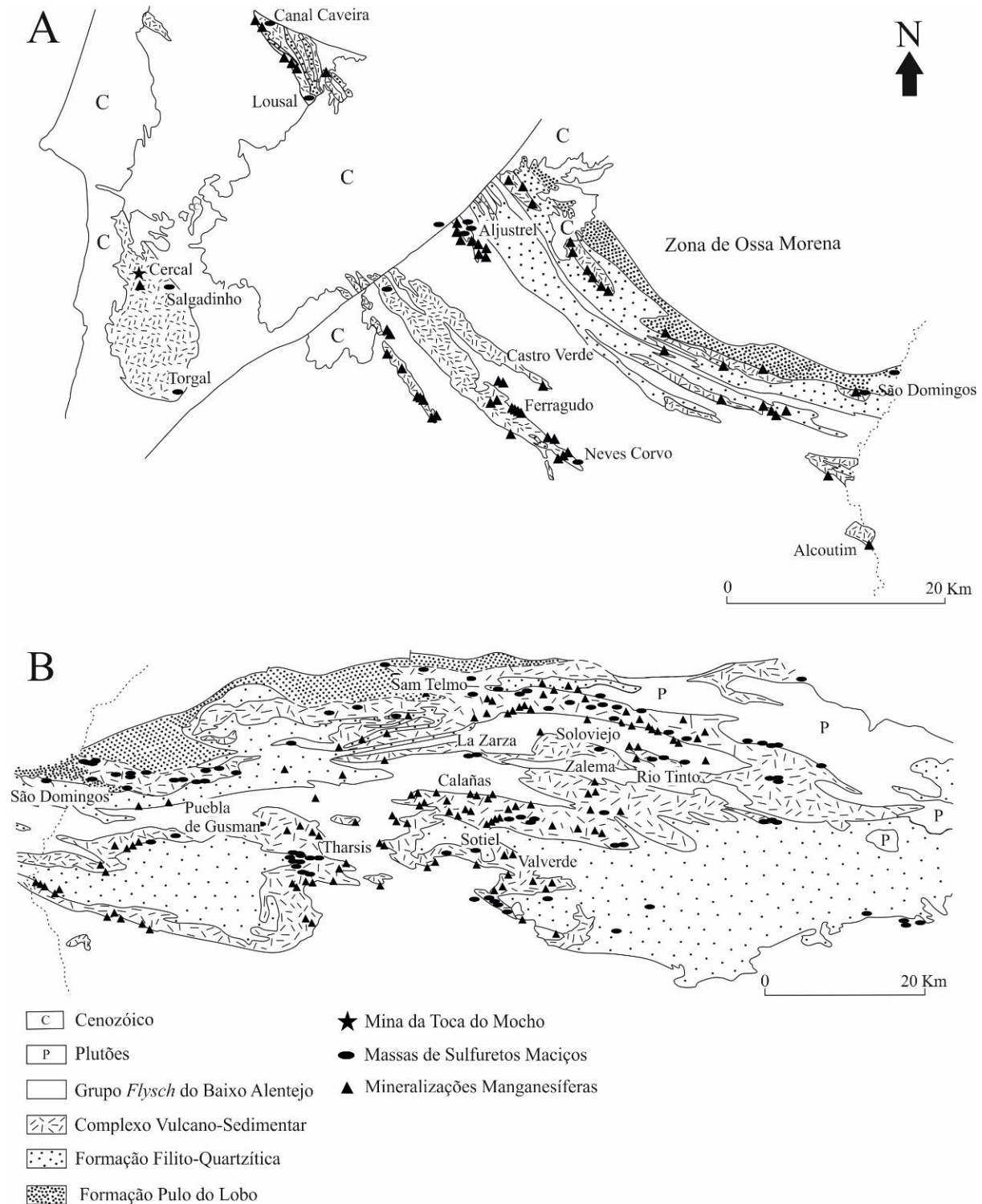


Figura 2.5 – Mapa de distribuição das Mineralizações Manganésíferas e de Massas de Sulfuretos Maciços: A) Zona Portuguesa; B) Zona Espanhola (adaptado de Silva, 1956; Leistel *et al.*, 1994; Jorge, 2000).

Na FPI as massas de sulfuretos maciços exibem uma morfologia lenticular ou estratiforme e ocupam diferentes posições estratigráficas no seio do CVS (Sáez *et al.*, 1999). Segundo Oliveira (1990) e Tornos (2006), as unidades do CVS que albergam as massas de sulfuretos maciços exibem proporções relativas distintas entre as rochas sedimentares e as rochas vulcânicas: no sector sul, as sucessões estratigráficas são maioritariamente constituídas por rochas siliciclásticas finas, sendo comum a presença de xistos negros; em oposição, no sector norte, as sequências são dominadas por rochas vulcânicas félsicas. O jazigo de São Domingos, que se encontra associado a rochas vulcânicas máficas será sempre uma das exceções ao padrão de distribuição referido (Sáez *et al.*, 1996). As características litológicas das sucessões estratigráficas hospedeiras exercem uma significativa influência nos conteúdos metalíferos dos corpos mineralizados da FPI. No sector sul, as massas mineralizadas exibem elevadas tonelagens, claro predomínio de pirite e empobrecimento em metais base; este sector, alberga a maioria dos depósitos supergigantes da FPI (Tornos, 2006). Neste contexto, a inclusão do jazigo de Neves Corvo no sector sul, representa uma exceção dado os elevados conteúdos em Cu e Sn presentes nos seus minérios (Tornos, 2006). No sector norte (e oeste), as massas de sulfuretos maciços exibem menor tonelagem, espessuras médias entre 1 m e 10 m e o seu comprimento pode atingir algumas centenas de metros; frequentemente neste sector, as massas mineralizadas exibem significativos enriquecimentos em esfalerite, galena, barite, tetraedrite e ouro quando comparados com os jazigos do sector sul (Tornos, 2006). O jazigo de Aljustrel constitui uma exceção a este modelo pela sua elevada tonelagem e teores (Leitão, 1998).

A atual posição dos corpos mineralizados pode não corresponder ao local original de formação devido à ação de escorregamentos gravíticos promovidos pela instabilidade tectónica e geometria dos aparelhos vulcânicos envolvidos na génese das mineralizações de sulfuretos maciços. Tais circunstâncias permitem classificar as massas de sulfuretos maciços em autóctones e alóctones. As primeiras, correspondem às massas localizadas próximas dos centros vulcânicos e enraízam em *stockwork*, enquanto as segundas, distais relativamente aos centros vulcânicos, não possuem *stockwork*. Entre estes dois extremos ocorrem situações intermédias (Carvalho, 1979).

Tal como anteriormente referido, as massas de sulfuretos maciços exibem um predomínio de pirite acompanhada em diferentes proporções por esfalerite, calcopirite, galena, arsenopirite e pirrotite (Barriga, 1990; Sáez *et al.*, 1996; Relvas *et al.*, 2007; Carvalho, 2016). A este cortejo mineralógico é comum associar-se a presença de sulfossais de Bi-Sb-Pb-As, fases estaníferas (*e.g.* cassiterite, estanite), magnetite, electrum e cobalite (Sáez *et al.*, 1999). Apesar da acentuada presença de fases minerais ricas em estanho, apenas em Neves Corvo este elemento forma mineralizações próprias, facto que acentua o carácter particular desta jazida no contexto da FPI.

Nas últimas décadas foram realizados inúmeros estudos sobre os processos de alteração hidrotermal associados à génese das mineralizações de sulfuretos maciços na FPI (*e.g.* Barriga & Carvalho, 1983; Relvas, 1991; Ruiz Almodóvar *et al.*, 1994; Relvas *et al.*, 2006). Não obstante as especificidades locais relacionadas quer com a natureza das litologias encaixantes, quer das razões água-rocha e características físico-químicas dos fluidos envolvidos, o padrão de alteração hidrotermal assume tipicamente uma geometria concêntrica; a zona nuclear, correspondente à zona de *stockwork*, é marcada por intensa cloritização, acompanhada em variáveis proporções por quartzo, sericite, pirite, carbonatos, calcopirite, esfalerite, galena e estanite; em regra, a zona central encontra-se envolvida por um halo sericítico, acompanhado em proporções muito variáveis pela presença de quartzo, pirite, clorite, carbonatos e calcopirite (Barriga, 1990; Barriga & Carvalho, 1983; Relvas, 1991; Sáez *et al.*, 1996; Leistel *et al.*, 1997). As paragénese de alteração hidrotermal e os dados de geoquímica revelam que na zona central se assiste a significativa lixiviação de Ca e Na acompanhado pelo enriquecimento em Fe-Mg-Ba. Nas

zonas periféricas, por seu turno, assiste-se a um marcado enriquecimento em Na e Ca (Relvas, 1991; Leistel, 1998).

Um conjunto alargado de dados isotópicos e geoquímicos sugerem a participação de diversas fontes de fluidos associadas à formação das massas de sulfuretos maciços, nomeadamente, o envolvimento maioritário de água do mar modificada por interações com as sucessões estratigráficas hospedeiras dos sistemas hidrotermais mineralizantes (*e.g.* Munhá *et al.*, 1986; Saez *et al.*, 1999; Relvas, 2000; Relvas *et al.*, 2006, 2009; Sanchez-Espanhã, 2003; Jorge, 2009). Com base em sistemas isotópicos estáveis e radiogénicos, como o sistema Sr/Sr,- 0.7071 – 0.7221, foi igualmente proposto o envolvimento minoritário de fluidos magmáticos (<15 %; Munhá, 1986), metamórficos e/ou magmáticos acompanhados por água do mar modificada (Sanchez-Espanhã, 2003) e metamórficos e/ou magmáticos e/ou conatas acompanhados por água do mar modificada (Tornos, 2006; Relvas *et al.*, 2009).

Com base na homogeneidade dos valores de $\delta^{18}\text{O}$, das assinaturas isotópicas radiogénicas e, das razões entre metais, é proposta para a generalidade dos depósitos da FPI (excetuando, Neves Corvo) como fonte de metais, um reservatório metalífero relativamente homogéneo (Relvas *et al.*, 2001; Tornos, 2006).

Na FPI são conhecidos cerca de três centenas de pequenos depósitos manganésíferos (figura 2.5). A importância deste tipo de mineralizações enquanto guia de prospeção de massas de sulfuretos maciços foi reconhecida por numerosos investigadores (*e.g.* Schermerhorn, 1971; Carvalho, 1979; Carvalho *et al.*, 1976, 1999; Barriga, 1990; Barriga & Fyfe, 1988; Leistel *et al.*, 1998; Saez *et al.*, 1999). De facto, estão referenciados inúmeros corpos manganésíferos localizados próximo ou na dependência direta de massas de sulfuretos maciços quer no sector espanhol, quer no sector português da FPI (ex. Aljustrel, Matos *et al.*, 2010; Matos e Filipe Eds., LNEG 2013). Invariavelmente, as mineralizações manganésíferas que ocorrem em associação espacial com as massas de sulfuretos maciços localiza-se a tecto destas (*e.g.* Schermerhorn, 1971; Carvalho, 1979; Carvalho *et al.*, 1976, 1999; Barriga, 1990; Leistel *et al.*, 1998; Saez *et al.*, 1999). Não obstante este facto, são igualmente conhecidas inúmeras mineralizações manganésíferas que não estão associados a massas de sulfuretos maciços e, tal como as primeiras, materializam eventos hidrotermais de baixa temperatura (*e.g.* Barriga & Fyfe, 1988; Jorge, 2000; Jorge *et al.*, 2005).

As dimensões dos corpos manganésíferos são muito variáveis, sendo frequente não ultrapassarem a dezena de metros de comprimento e as espessuras oscilam entre escassos centímetros e mais de uma dezena de metros. Com raras exceções, estes depósitos são de baixa tonelagem, constituídos por uma ou mais massas mineralizadas, podendo exibir formas estratiformes, lenticulares ou bolsadas (Jorge, 2000).

À semelhança das massas de sulfuretos maciços, as mineralizações manganésíferas ocupam diferentes posições estratigráficas no seio do CVS, apesar de frequentemente se relacionarem com os níveis superiores desta unidade lito-estratigráfica da FPI. Frequentemente, as mineralizações manganésíferas ocorrem em estreita associação com jaspes (e/ou chertes) ou na zona de contacto entre estes com sedimentos siliciclásticos finos e/ou rochas vulcanoclásticas félsicas de muro (Silva, 1956; Strauss, 1970; Barriga & Carvalho, 1983; Barriga, 1990; Carvalho *et al.*, 1999). Contudo, são igualmente conhecidas mineralizações manganésíferas hospedadas exclusivamente no seio de rochas vulcanoclásticas e/ou sedimentos siliciclásticos finos, por exemplo no Antiforma de Rosário, a NW de Neves Corvo (Oliveira *et al.*, 2013).

Mineralizações manganésíferas filonianas são igualmente comuns na FPI. Por exemplo, na região de Mértola estão referenciados diversos pequenos depósitos filonianos constituídos por óxidos de manganês hospedados em rochas vulcânicas; os pequenos filões invariavelmente contidos ao longo de

planos de xistosidade e/ou zonas de cisalhamento. Tais circunstâncias remetem para a importância dos processos de remobilização/reprecipitação decorrentes da intensa deformação hercínica que afetou toda a Faixa Piritosa (Jorge, 2000).

O jazigo manganífero de Soloviejo, representa em muitos aspetos um exemplo paradigmático da metalogénese desta tipologia de depósitos na FPI. Localizado no flanco norte do sinclinal de Rio Tinto, este depósito incorpora um elevado número de pequenos corpos manganíferos lenticulares alinhados, aproximadamente, segundo a direção E-W ao longo de 3.5 km, hospedados, predominantemente, em jaspes (Jorge, 2000; Jorge *et al.*, 2005).

Segundo Jorge (2000, 2005), foram reconhecidos três tipos de fácies primárias: i) Óxidos (pirolusite + romanechite ± manjiroíte e plagioclase + quartzo + pirolusite + holandite + hematite); ii) Siliciosa (rodonite + quartzo ± friedelite ± persectensite ± cariopilite ± rodocrosite ± clorite); iii) Carbonatos (rodocrosite + cariopilite ± rodonite ± manganopirosmalite). Foram também distinguidos dois tipos de fácies secundárias: i) Mn remobilizado tectonicamente (pirolusite + manganomelano + braunite ± criptomelano ± romanechite ± todoroquite); ii) Enriquecimento supergénico (quartzo + pirolusite + litioforite ± criptomelano ± romanechite ± manganomelano ± nsutite/vernardite ± pirolusite ± rodonite ± quartzo).

De forma geral, as fácies primárias da mineralização de Soloviejo, quando comparadas com os jaspes que as hospedam, apresentam um enriquecimento em Mn, evidenciado por teores de MnO superiores a 40%. Apresentam igualmente teores mais elevados de Ba, Sr, As, Sb, Zn, Ga e Co, verificando-se também que os minérios primários são caracterizados por uma anomalia positiva em Eu (Jorge, 2000).

As diversas mineralizações secundárias são produto de diferentes mecanismos onde os eventos de deformação hercínica e pós-hercínica que afetaram os jaspes de Soloviejo foram fundamentais. Primeiro é importante salientar os produtos de remobilização tectónica, gerados como consequência da dissolução dos minérios primários e a sua posterior reconcentração. Igualmente são os processos de alteração/enriquecimento supergénico, favorecidos pelo desenvolvimento de sistemas de fracturação ao longo da unidade de jaspes (Jorge, 2000). Estes processos, segundo Jorge (2000) estão associados a dois contextos: i) auréolas de meteorização *in situ* que afetam as fácies siliciosas primárias; ii) fácies de óxidos manganíferos suportados por uma matriz siliciosa.

Segundo Jorge (2000), a génese das mineralizações manganíferas de Soloviejo está associada a um conjunto de processos geoquímicos relacionados com a produtiva atividade hidrotermal que caracteriza o final do Devónico e o início do Carbónico na FPI. O mesmo autor, propõem que estas mineralizações representam um sistema independente caracterizado por atividade hidrotermal predominantemente difusa e de baixa temperatura. No entanto não pode ser descartada a possibilidade das mineralizações de Soloviejo serem uma manifestação distal de um sistema hidrotermal gerador de corpos de sulfuretos maciços, em posição lateral equivalente.

2.4.1 Metalogenia da Faixa Cercal-Odemira

A faixa Cercal-Odemira, circunscrita pelo anticlinal do Cercal (figura 2.5 – A e figura 3.1), representa um conjunto de mineralizações com características particulares na FPI, tendo estas sido alvo de diversos trabalhos (*e.g.* Almeida, 1945; Almeida e Barros, 1946; Gomes, 1957; Carvalho, 1971; Carvalho *et al.*, 1971; Carvalho, 1976; Albardeiro, 1998; Rosa *et al.*, 2001; Alves & Kampf, 2017). São reconhecidas diferentes tipologias de mineralizações, destacando-se o sistema filoniano ferro-manganífero, pelo número de ocorrências (estando registadas mais de 100 concessões, anexo 1 – tabela 12.1), sendo ainda reconhecida a mineralização de sulfuretos maciços do Salgadinho e a mineralização filoniana de Pb-Zn-Ag do Torgal.

Segundo Almeida (1945) e Carvalho (1976), as mineralizações ferro-manganesíferas, hospedadas na Faixa Cercal-Odemira, podem ser agrupadas nas seguintes tipologias: i) filonianas (*e.g.* Rosalgar, Toca do Mocho/Serra da Mina, Serra das Tulhas); ii) estratóides associadas a jaspes e sedimentos vulcanogénicos (*e.g.* Rosalgar); iii) impregnações em xistos (identificada em diversas mineralizações, como por exemplo, em Rosalgar e Toca do Mocho/Serra da Mina); iv) arenitos cenozóicos com cimento ferro-manganesífero (*e.g.* Herdade do Bemparece e Ferrenho); v) crostas de estrutura pisolítica (*e.g.* Serra dos Algarés).

As mineralizações filonianas ferro-manganesíferas destacam-se pela sua importância económica, tendo sido concessionadas 128 áreas para a exploração de Fe, Fe-Mn ou Ba (figura 3.1 e anexo 1 - tabela 12.1). Está registado para as minas da Toca do Mocho/Serra da Mina e Rosalgar uma exploração anual da ordem dos 24000 t/ano, tendo sido exploradas desde a década de 50 até 2001. O encerramento da Siderurgia Nacional foi determinante para o término da atividade extrativa nas minas da Toca do Mocho/Serra da Mina e Rosalgar. Durante o longo período de atividade destas minas foi explorado minério ferro-manganesífero e barite, mas esta última em proporções muito inferiores (Almeida, 1945; Gomes, 1957; Carvalho, 1976; Matos *et al.*, 2013).

As mineralizações filonianas apresentam direção média SW-NE, podendo atingir os 5 km de comprimento e uma largura média de 1 m, atingindo 10 m como espessura máxima observada. É bastante comum o desenvolvimento de ramificações ao longo dos filões. Estes são constituídos, predominantemente por hematite e limonite, ocorrendo em menor quantidade óxidos de manganês (*e.g.* pirolusite, criptomelano), quartzo e barite (Almeida, 1945; Carvalho, 1976). O minério extraído nestes filões, segundo Almeida (1945), Gomes (1957) e Albardeiro (1998), apresentava maioritariamente textura maciça, sendo igualmente identificados domínios porosos. De forma geral, o minério apresenta um aspeto friável. Foram também reconhecidas, em cavidades, fases minerais que se desenvolvem com hábito botrioidal, estalactítico e acicular. Estes mesmos autores, afirmam que os óxidos de manganês se encontram, maioritariamente, circunscritos aos níveis superiores dos filões, ocorrendo com textura maciça e, intimamente associados aos óxidos de Fe. Podem surgir ainda sob a forma de disseminações, tendo sido identificados domínios individualizados de pirolusite com hábito acicular, e também de criptomelano, estando as restantes fases de óxidos de manganês frequentemente descritas como “wad” ou psilomelano. Os estudos de detalhe realizados por Neiva (1949) indicam que estes minérios exibem um predomínio de lepidocrocite e pirolusite, associados a goethite, limonite, hematite, psilomelano e “wad”, tendo reconhecido, em menor proporção, turgite, stilpnosiderite e braunite. Frequentemente, segundo Gomes (1957), associado aos óxidos e carbonatos de Fe e Mn ocorrem “manifestações de sulfuretos” (esfalerite, galena e calcopirite). Sondagens realizadas em Rosalgar indicam, igualmente, a presença de filonetes de sulfuretos associados às mineralizações ferro-manganesíferas (Albardeiro, 1998).

O quartzo e a barite são minerais bastante comuns em todas as mineralizações ocorrendo, predominantemente, sob a forma de faixas ou veios, podendo também ocorrer intercalados e/ou distribuídos por toda a massa mineral (figura 5.2 e anexo 1 – figura 12.1). De forma geral, a zonalidade da mineralização é composta pela ocorrência de um filão de quartzo a muro e de veios de barite, a tecto do minério. No entanto, é igualmente comum observarem-se filões de quartzo a tecto da mineralização e veios de barite intercalados no minério (Almeida, 1945; Carvalho, 1976). Nas faixas mais espessas estes minerais ocorrem, predominantemente, com hábito prismático e com dimensões centimétricas. Quando ocorrem disseminados no minério, verifica-se que o quartzo ocorre maioritariamente com textura sacaróide, e a barite de forma maciça, no entanto qualquer destas fases minerais pode ocorrer, mais raramente, com hábito prismático e com dimensões milimétricas (Almeida, 1945; Carvalho, 1976).

À escala regional, as mineralizações filonianas ferro-manganesíferas apresentam características mineralógicas e texturais, conteúdos metálicos e direção média muito semelhantes (tabela 2.1). Contudo, a reduzida dimensão e tonelagem de muitos dos corpos mineralizados limitou a sua exploração, facto que direcionou a atividade extrativa, preferencialmente, para as massas de maiores dimensões, nomeadamente Rosalgar e Toca do Mocho/Serra da Mina. Segundo Almeida (1945), estes depósitos, juntamente com os jazigos da Serra Comprida e Serra Velha, apresentavam uma tonelagem de cerca de 5 Mt de minério ferro-manganesífero. De forma geral, o minério é caracterizado por teores de Fe_2O_3 entre 26 e 69% e um valor máximo de 23% de MnO. É ainda comum a presença de Si (entre 11 e 43%) e Al (~5%) no minério (Almeida, 1945; Carvalho *et al.*, 1971).

A Mina de Rosalgar foi seguramente a maior ocorrência da sua tipologia na região, com uma tonelagem superior a 3 Mt de minério ferro-manganesífero (Almeida, 1945; Carvalho *et al.*, 1971). Este jazigo compreende um filão com direção média SW-NE, com diversas ramificações, apresentando características semelhantes às das mineralizações ferro-manganesíferas, anteriormente descritas. Está descrito, por Almeida (1945) e Carvalho (1971), uma zonalidade composicional caracterizada por uma quantidade superior de óxidos de manganês nos níveis superiores do filão ferro-manganesífero. No entanto, Albardeiro (1998), com base no estudo de sondagens realizadas na concessão do Rosalgar, nada indica nesse sentido, apontando a presença de carbonatos de Fe e Mn em profundidade e a ocorrência de óxidos de Fe e Mn, mas sem apresentarem uma zonalidade composicional.

Com base no estudo de duas sondagens realizadas na área a sul da mineralização da mina de Rosalgar, Albardeiro (1998), coloca em evidência as diferentes paragénese de mineralização: i) quartzo e óxidos de ferro e manganês; ii) quartzo, óxidos e carbonatos de ferro e manganês; iii) quartzo e carbonatos de ferro e manganês; iv) esfalerite, galena, e carbonatos de ferro e manganês; v) carbonatos de ferro e manganês com cristais isolados e raros de esfalerite e galena; vi) calcopirite maciça (sondagem 98/25); vii) caso especial, na sondagem 98/25, onde se observa as paragénese iii) e iv) concomitantemente, e aparentemente, a paragénese iv) corta a paragénese iii). Com base nestas sondagens, foi igualmente estudada a alteração hidrotermal associada às unidades vulcânicas, manifestando-se, predominantemente, sob a forma de sericite e clorite, tendo sido também identificados domínios de alteração/oxidação hematítica, argilítica e de silicificação, esta última com menor expressão.

Não obstante a sua reduzida dimensão, o filão ferro-manganesífero da Herdade dos Pendões é igualmente um exemplo paradigmático da sua tipologia de jazigos na faixa Cercal-Odemira. Esta mineralização, instalada em xistos da Formação de S. Luís, ocorre no extremo sul do anticlinal do Cercal (figura 3.1, concessão nº87), e é formada por dois filões sub-verticais, com uma espessura que varia entre 0.5 e 2 m (Alves & Kampf, 2017). Segundo Carvalho (1971), este jazigo é constituído, predominantemente, por óxidos e hidróxidos de Fe e Mn e quartzo, estando acompanhados, acessoriamente, por carbonatos de Fe e Mn. Este autor sugeriu que os óxidos se formaram a partir da alteração de uma mineralização primária composta por carbonatos e sulfuretos (*e.g.* esfalerite, galena e calcopirite). Contudo, foram realizadas sondagens, na década de 40, com o objetivo de intersectar a mineralização primária, não tendo sido identificados níveis de carbonatos de Fe e Mn ou sulfuretos em profundidade (Moura e Carvalho (1948) em Alves & Kampf, 2017).

Recentemente, Alves & Kampf (2017), realizaram um estudo mineralógico detalhado da mineralização da mina de Herdade dos Pendões onde foram identificadas 41 fases minerais (tabela 2.1), de onde se destacam as fases de origem supergénica de Zn, Pb, Fe e Cu, como por exemplo, zincolibethenite ($\text{CuZn}(\text{PO}_4)(\text{OH})$), santabarbaraite ($\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), calcofanite ($\text{ZnMn}_3^{4+}\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e jahnsite ($\text{CaMnMn}_2\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Este estudo é revelador da diversidade mineralógica associada às mineralizações ferro-manganesíferas do sector Cercal-Odemira. A proximidade geográfica

desta mineralização relativamente à mina de Torgal (Pb-Zn-Ag) poderá explicar, parcialmente, a maior presença de fases ricas em Zn e Pb neste depósito.

Para o sistema filoniano ferro-manganesífero do Cercal foi proposto, por Almeida (1945), que as mineralizações resultem de um processo de precipitação direta do Fe e do Mn, predominantemente, sob a forma de carbonatos, tendo estes evoluído para óxidos. Acresce que, segundo este autor, a maioria do quartzo presente é anterior à mineralização ferro-manganesífera baseando-se na: i) existência de faixas isoladas preenchidas unicamente por quartzo; ii) na Toca do Mocho se observarem domínios onde a limonite envolve por completos blocos de quartzo leitoso, igual ao que ocorre a muro da mineralização; iii) identificação de uma geração de quartzo, mais transparente, inerente ao evento mineralizante. Ademais, segundo Almeida (1945), idêntica cronologia poder ser evocada para a formação de barite nestes depósitos.

Carvalho *et al.* (1971) e Carvalho (1976), consideram que as mineralizações filonianas ferro-manganesíferas representam fendas de tracção que, posteriormente, rejogaram como cisalhamentos. Por outro lado, estes autores consideram que as diversas tipologias de mineralizações ferro-manganesíferas representam um sistema complexo polifásico e que apenas múltiplas fases de deposição explicam a origem das diversas tipologias existentes (*e.g.* grés e crostas pisolíticas). Albardeiro (1998), sugere um modelo metalogenético em que os óxidos e carbonatos de ferro e manganês são contemporâneos dentro do mesmo filão, sendo este facto corroborado pelo estudo de sondagens, onde se verificou que estes se desenvolvem em bandas alternadas. Este autor indica que os sulfuretos são uma fase tardia, visto ocorrem, geralmente, sob a forma de veios a cortar os carbonatos, ou então que estes podem ocorrer contemporaneamente com os óxidos.

Como anteriormente referido, nesta região foram igualmente reconhecidas mineralizações filonianas de Zn-Pb-Ag (*e.g.* Mina de Torgal) e massas de sulfuretos vulcanogénicos (*e.g.* Salgadinho).

A jazida de Salgadinho representa uma das mineralizações mais importantes da região do Cercal, sendo a única mineralização de sulfuretos semi-maciços e em *stockwork* conhecida na região, com um padrão de alteração hidrotermal comum ao observado nos jazigos na FPI (Carvalho, 1976). Encontra-se, atualmente em fase de prospeção, tendo sido alvo de campanhas de sondagens que permitiram identificar a jazida a uma profundidade média de 100 m. Esta encontra-se hospedada em rochas vulcânicas e xistos negros com níveis siltíticos da Formação Xistos de São Luís, de idade Fameniana (Pereira *et al.*, 2008a), e é caracterizada por um minério composto por pirite, calcopirite, esfalerite, galena, arsenopirite e sulfossais. A mineralização ocorre de forma disseminada, semi-maciça ou organizada em *stockwork*. Apesar de não ter sido encontrado um corpo de sulfuretos maciços, esta mineralização exhibe características comparáveis com outros jazigos de sulfuretos maciços da FPI, sendo o padrão de alteração hidrotermal materializado por halos de silicificação, cloritização e sericitização (Carvalho, 1976; Matos *et al.*, 2013; Rosa *et al.*, 2013).

A mina de Torgal representa uma mineralização filoniana de Pb-Zn-Ag, localizada no extremo sul da faixa Cercal-Odemira. A mineralização distribui-se por dois filões paralelos, com direção N75°E, encaixados na Formação de S. Luís. Recentemente, neste sector da FPI, foi realizada uma campanha de sondagens que colocou em evidência a ocorrência de veios centimétricos de óxidos de Fe e Mn \pm quartzo e de pequenos filões de carbonatos de Fe e Mn, sendo identificados, por vezes, cristais de calcopirite, esfalerite e galena, e em alguns domínios os níveis de carbonatos encontram-se cortados por pequenos veios de calcopirite (Gomes e Gaspar, 1956 em Matos *et al.*, 2013; Carvalho, 1971).

Localmente, é possível identificar domínios que apresentam alteração sericítica, clorítica e silicificação, estando estes fenómenos circunscritos às rochas vulcânicas. O padrão de alteração, de forma geral, não

é zonado (Albardeiro, 1998). Segundo Albardeiro (1998), esta ocorrência não pode ser correlacionada com as mineralizações ferro-manganesíferas, pois aparentam estar relacionadas com episódios mineralizantes diferentes. No entanto, esta hipótese está pouco estudada.

Tabela 2.1 – Características gerais das mineralizações da Faixa Cercal-Odemira. #1 – Ver Figura 3.1; #2 – Tonelagem de minério ferro-manganesífero calculada à data de 1945; #3 – Tonelagem de barite calculada à data de 1945; #4 – Tonelagem de minério calculada à data de 1971; #5 - Zonalidade comum: faixa de quartzo a muro e uma faixa de barite a tecto do filão ferro-manganesífero. Tanto as faixas de quartzo e barite podem ocorrer intercaladas no minério; #6 - Quartzo e barite ocorrem, igualmente, disseminados na mineralização ferro-manganesífera; #7 – Alteração hidrotermal associada à mineralização: alteração hematítica, argilítica, sericítica, clorítica e/ou silicificação. Ref. – Referências bibliográficas. (i) Almeida (1945); (ii) Almeida e Barros (1946); (iii) Carvalho et al. (1971); (iv) Plimer & Carvalho (1982); (v) Albardeiro (1998); (vi) Matos & Rosa (2001); Matos et al. (2013); Rosa et al. (2013); (ix) Alves & Kampf (2017).

nº concessão	Depósito/Ocorrência	Rochas encaixantes	Mineralogia	Teores médios e Tonelagem	Observações	Ref.
Mineralizações filonianas ferro-manganesíferas						
18/17 (#1)	Toca do Mocho/Serra da Mina	Unidades félsicas do CVS. O extremo SW e NE encontram-se instalados na Formação de S. Luís	Hematite + limonite ± pirolusite ± criptomelano ± óxidos de manganês (“wad”, psilomelano) ± quartzo, barite	• 44% Fe, 9% Mn, 14% SiO ₂ , 0.04-0.2% P, 3% Al ₂ O ₃ , 0.2%. S • Ton.#2 = 1.25 Mt	• #5 • #6 • #7	(i); (iii); (v)
27 (#1)	Serra do Rosalgar	Predominantemente litologias da unidade félsica superior do CVS. Localmente alguns domínios estão instalados na Formação de S. Luís	Hematite + limonite ± pirolusite ± criptomelano ± quartzo ± carbonatos de Fe e Mn ± sulfuretos (esfalerite, galena e calcopirite)	• 35.1% Fe, 9.6% Mn, 3184 ppm Ba, 1220 ppm Zn, 859 ppm Pb, 859 ppm Pb, 362 ppm P, 211 ppm Cu, 122 ppm Co, 11 ppm Cd. • Ton. #2 = 3.4 Mt	• #5 • #6 • #7	(i); (iii); (v); (vi)
20 (#1)	Serra das Tulhas	Unidade félsica superior do CVS	Hematite + limonite ± pirolusite ± óxidos de manganês (“wad”, psilomelano) ± quartzo, barite	• 50% Fe, 6.10-13.74% de Mn, Si<5%, Al<5%, 0.15% S, 0.1-0.2% P • Ton. #2 = 0.12 Mt • Ton. #3 = 1107 t	• #5 • #6 • Veios de barite atingem possanças superiores a 6 m	(i); (ii)
42 (#1)	Serra Comprida	Litologias da unidade félsica superior do CVS. Domínio central do filão encontra-se instalado na Formação de S. Luís	Hematite + limonite ± pirolusite ± óxidos de manganês (“wad” + psilomelano)	• Ton. #2 = 0.6 Mt		(i); (iii)
68 (#1)	Serra da Velha	Litologias da unidade félsica superior do CVS. Domínio central do filão encontra-se instalado na Formação de S. Luís	Hematite + limonite ± pirolusite ± óxidos de manganês (“wad” + psilomelano)	• Ton. #2 = 1.2 Mt		(i); (iii)
87	Herdade dos Pendões	Formação de S. Luís, topo do CVS	Hematite + goethite ± pirolusite ± criptomelano ± quartzo Foi igualmente identificada: siderite, calcofanite, malaquite, pseudomalaquite, opala, pirolusite ± aragonite, coronadite, covelite, enxofre, libethenite, pirite, calcopirite, piromorfite, rodocrosite, santabarbaraita, tenantite ± anglesite, azurite, balydonite, beudantite, cerusite, cobre nativo, connelite, corkite, cubrite, esfalerite, fosfohedifana, galena, jahnsite, jarosite, kintoreite, olivenite, plumbogummite, vivianite, zincolibethtenite, zincolivenite.		• Jazigo constituído por 2 filões sub-verticais, com possanças a variar entre 0.5-2 m. Um filão apresenta orientação média N-S e outro com direção N40ºE	(iii); (ix)
Mineralização filoniana Pb-Zn-Ag						
	Torgal (#1)	Unidade félsica superior do CVS	Galena + esfalerite ± pirite ± calcopirite ± carbonatos de Fe e Mn e quartzo	• 16.4% Pb, 6.6% Zn, 0.4% Cu e 169 ppm Ag. • Ton. #4 = 9000 t	• Mineralização filoniana distribuída por 2 filões paralelos com direção N75ºE • Alteração hidrotermal: sericítica, clorítica e silicificação	(iii); (vii); (viii)
Mineralização de sulfuretos semi-maciços						
	Salgadinho (#1)	Rochas vulcânicas e xistos negros com níveis siltíticos do CVS	Pirite + calcopirite + esfalerite + galena + tetraedrite + arsenopirite + bournonite ± sulfossais		• Mineralização ocorre sob a forma de <i>stockwork</i> e de forma disseminada Padrão de alteração é caracterizado por halos de sílica, clorite e sericite.	(iii); (iv); (vii); (viii)

3 Enquadramento geológico local

As concessões Toca do Mocho/Serra da Mina inserem-se na faixa Cercal-Odemira (figura 3.1). Este domínio da FPI apresenta uma orientação geral NNW-SSE, tendo uma extensão de aproximadamente 35 km e uma largura média de 10 km. Como anteriormente referido, neste sector da FPI são conhecidas várias tipologias de mineralizações, nomeadamente, um sistema filoniano ferro-manganesífero, a mineralização de sulfuretos semi-maciços (Salgadinho) e o depósito filoniano de Pb-Zn-Ag do Torgal. Estão igualmente referenciadas na região, mineralizações ferro-manganesíferas, com diferentes significados paleoambientais e metalogenéticos (cf. Metalogenia da Faixa Cercal-Odemira). No total, foram concessionadas 128 áreas para exploração de Fe e Mn e/ou Ba que laboraram maioritariamente nas décadas de 50 e 60 do século passado (figura 3.1; Almeida, 1945; Carvalho *et al.*, 1971).

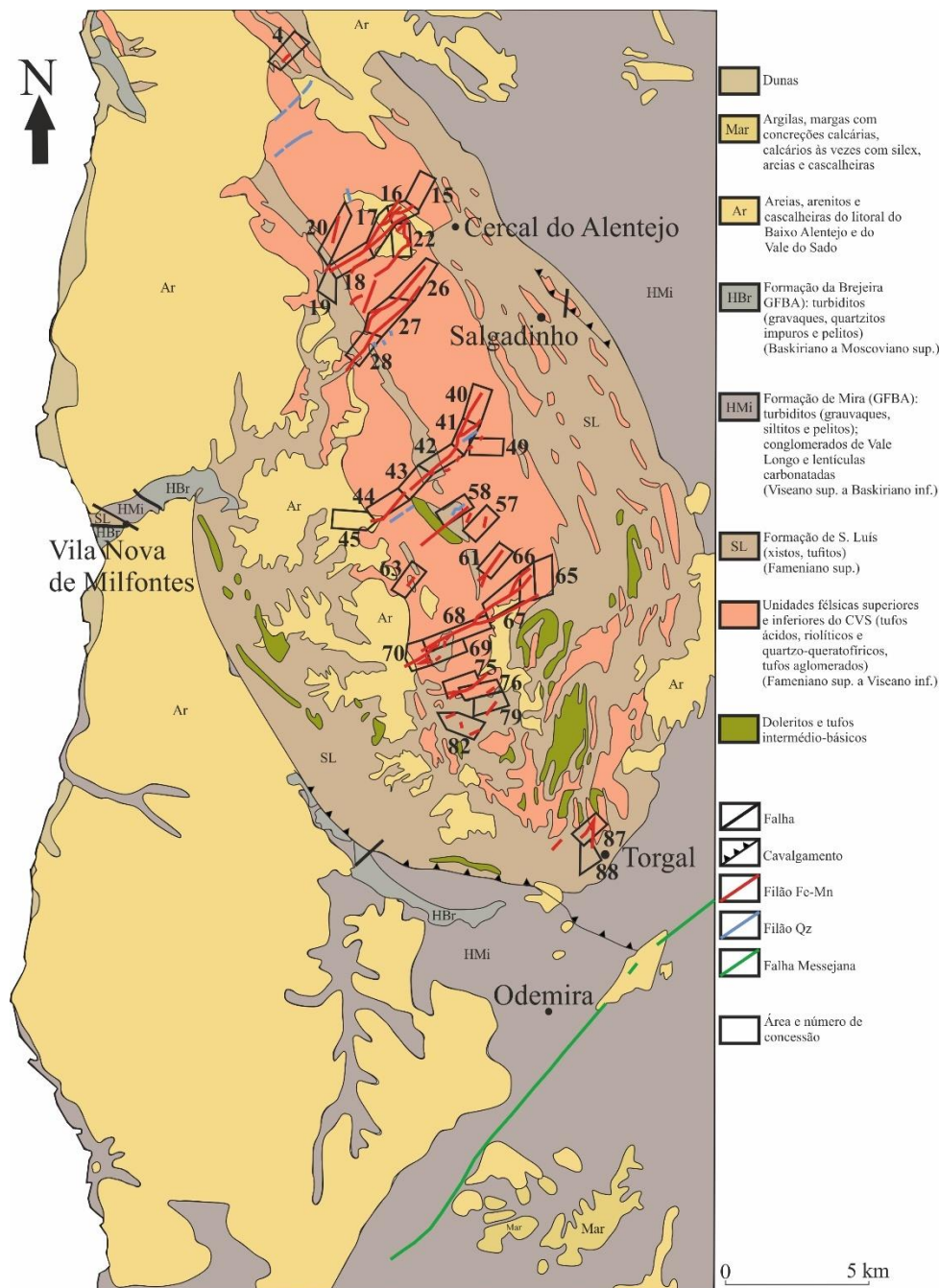


Figura 3.1 – Mapa geológico da Faixa Cercal-Odemira (escala 1:200000) com as concessões das mineralizações manganíferas filonianas mais importantes (adaptado de Carta Geológica e Mineira da Região Cercal-Odemira realizada pelo SFM, 1957 e Oliveira, 1984).

A sucessão estratigráfica da faixa Cercal-Odemira é constituída, da base para o topo, pelo Complexo Vulcano-Sedimentar e o Grupo *Flysch* do Baixo Alentejo. O CVS compreende a sequência vulcânica félsica inferior (T1), a sequência vulcânica félsica superior (T2), a sequência intermédia a máfica (Ti) e a Formação de S. Luís. O GFBA compreende a Formação de Mira e, com menor expressão, a Formação da Brejeira (Carvalho, 1976; Albardeiro, 1998; Matos *et al.*, 2013; Rosa *et al.*, 2013).

Sondagens de prospeção realizadas pela empresa Elf Aquitaine na estrutura de Cercal (1984, Rel. Prospeção, Arquivo LNEG) permitiram a identificação, no sector SW de Salgadinho, de uma sequência de xistos negros com espessura superior a 250 m, patentes sob as rochas vulcânicas félsicas do CVS. Investigação palinoestratigráfica efetuada nestes xistos negros, permitiu identificar associações de esporos, bem preservadas e diversificadas, assinaladas à Biozona VH do Fameniano superior, com base na ocorrência da espécie index *Grandispora echinata* (Pereira *et al.*, 2008a). Os dados obtidos com base em palinologia possibilitaram a identificação de uma espessa sequência de sedimentos, sob as rochas vulcânicas do Cercal, de idade Fameniano superior. O tipo de fácies sedimentares, marcadas por xistos com alternância de siltitos e quartzitos impuros, sugere que estes xistos negros são, provavelmente, equivalentes laterais do Grupo Filito Quartzítico, a unidade basal da Faixa Piritosa Ibérica (Pereira *et al.*, 2007; Pereira, *et al.*, 2008; Matos *et al.*, 2013).

O CVS apresenta maior expressão na zona central do anticlinal do Cercal. Segundo Pereira *et al.* (2007; 2008a), esta unidade litoestratigráfica está datada do Fameniano superior a Viseano Inferior e é caracterizada por ser heterogénea, reflexo do envolvimento de diferentes episódios de vulcanismo félsico e máfico (Carvalho, 1976; Oliveira *et al.*, 1984; Albardeiro, 1998). Os episódios vulcânicos félsicos deram origem à sequência vulcânica félsica inferior que compreende litologias riolíticas, lavas félsicas e, em menores proporções, rochas piroclásticas; e à sequência vulcânica félsica superior que pode ser subdividida, segundo Carvalho (1976), em fácies proximais (T2') e fácies distais (T2). As fácies proximais são constituídas por rochas vulcânicas finas, rochas quartzofíricas e tufo *lapilli*, enquanto as fácies distais compreendem felsitos, fácies *lapilli* e aglomerados vulcânicos. Esta sucessão está associada a um ambiente misto epiclástico-vulcânico, caracterizado por maior componente piroclástica (Albardeiro, 1998).

A sequência intermédia a máfica, com uma expressão inferior (~5%), na faixa Cercal-Odemira, é caracterizada pela presença de rochas vulcânicas cloritizadas, com fragmentos vulcânicos e feldspáticos numa matriz verde escura a negra de clorite (Albardeiro, 1998). São, igualmente, reconhecidas intrusões doleríticas. Segundo Oliveira (1984), estas intrusões podem ocorrer associadas: a rochas vulcânicas intermédio-básicas; ou sob a forma de corpos intrusivos pós-hercínios, com afinidade com o filão dolerítico da Messejana.

O topo do CVS está representado pela Formação S. Luís, de idade Fameniano superior (Quiring, 1936 em Carvalho *et al.*, 1976). Esta Formação tem sido interpretada como equivalente lateral da sequência félsica superior e da sequência intermédia a máfica. A Formação S. Luís compreende diversas litologias, sendo possível distinguir uma central zona constituída, predominantemente, por “*debris flows*” e epiclastitos intercalados com lavas piroclásticas (Albardeiro, 1998). As zonas distais são caracterizadas por litologias mais finas, designadamente sedimentos vulcanogénicos, *lapilli* e xistos. As zonas mais afastadas do centro compreendem, maioritariamente, xistos laminados e siltitos. Segundo Matos *et al.* (2013) e Rosa *et al.* (2013), o topo desta formação é caracterizado, localmente, por quartzitos e rochas carbonatadas intercaladas em xistos e xistos siliciosos. São igualmente identificados, na base desta Formação, níveis de exalitos siliciosos, descritos por Albardeiro (1998), como um horizonte jaspilítico ferro-manganesífero que se estende, intermitentemente, por mais de 20 km.

Albardeiro (1998), identificou diversas ocorrências de exalitos, de menor expressão: uma associada ao topo da sequência vulcânica félsica inferior; outra associada ao topo da sequência intermédia a máfica; e horizontes mistos exalativo-epiclásticos na fronteira entre a sequência vulcânica superior de fácies proximal e a Formação de S. Luís.

Sobre o CVS assenta o GFBA, maioritariamente representado pela Formação de Mira, datada de Viseano superior a Baskiriano inferior (Pereira *et al.*, 2007). Segundo Albardeiro (1998), a base desta formação é constituída pela Formação das Abertas que compreende níveis de argilitos, siltitos, xistos argilosos e xistos grafitosos, podendo variar entre 800 e 1400 m de espessura. Estudos de palinologia efetuados em amostras de xistos da Formação das Abertas, possibilitaram a identificação de esporos assinalados à Biozona KV de idade Serpukhoviana. Esta unidade pode assim, ser correlacionada com a Formação de Mira, devendo ser considerada um Membro da mesma (Matos *et al.*, 2013).

Os níveis superiores da sucessão da Formação de Mira são constituídos por alternâncias rítmicas de xistos e bancadas de grauvaques, de grão médio a grosseiro, e espessuras de alguns centímetros, finamente estratificados. O topo desta Formação coincide com o aparecimento dos quartzitos impuros da base da Formação da Brejeira (Matos *et al.*, 2013; Rosa *et al.*, 2013). Esta última, segundo Pereira *et al.* (2007, 2008a), apresenta uma idade compreendida entre o Baskiriano e Moscoviano superior.

A faixa Cercal-Odemira, localizada no sector W da FPI, como referido anteriormente, insere-se no anticlinal do Cercal. Segundo Carvalho (1976), esta estrutura, com direção geral NNW-SSE, apresenta de forma geral planos axiais a inclinar para NE, e mergulho dos eixos para SSE no sector sul (Odemira) e para NNW no sector norte (Cercal). É ainda caracterizada por apresentar flanco norte normal e longo e flanco sul cavalgante.

São reconhecidas, nas formações do CVS e GFBA, duas fases de dobramento, de idade ante-Moscoviano. O primeiro evento assinala a formação de dobras inclinadas a deitadas que dão origem a uma xistosidade S_1 , com direção NNW-SSE, sub-paralela ao plano axial, sendo acompanhado por metamorfismo regional de baixo grau. O segundo evento foi classificado como sendo praticamente homoaxial, tendo originado uma xistosidade S_2 de crenulação, como consequência da intensificação dos dobramentos anteriores. Este fenómeno intensificou a laminação dos flancos inversos das primeiras dobras gerando cavalgamentos que cortaram S_1 (Carvalho *et al.*, 1971; Carvalho, 1976). Foi ainda reconhecida uma xistosidade de fratura, pouco penetrativa, com direção N60-80°E, originada por eventos de fratura, tendo sido estes os responsáveis pelo arqueamento da estrutura regional (Carvalho, 1976).

A região Cercal-Odemira é afetada por um sistema de falhas do tipo desligamento tardi-variscas de direção média NE-SW. Estas albergam as mineralizações filonianas (ferro-manganesíferas e Pb-Zn-Ag) e, como anteriormente referido, estas foram interpretadas por Carvalho (1976), como fendas de tração que posteriormente rejogaram como cisalhamentos. Este sistema de fracturas é paralelo à estrutura com maior expressão conhecida, a falha da Messejana (Carvalho, 1976) a qual tem uma cinemática esquerda (Schermerhorn *et al.*, 1978). É igualmente reconhecido um sistema de falhas, de menor expressão, conjugado do anterior, com direção média N-S. Este é consequência da fracturação do soco aquando da abertura do Oceano Atlântico (Matos *et al.*, 2013; Rosa *et al.*, 2013). A movimentação conjugada dos sistemas de falhas NE-SW e N-S levou à deslocação dos depósitos marinhos e plataformas desenvolvidos no Cenozóico sendo responsável, por pelo menos parte destas estruturas, ocorrerem a diferentes cotas (Matos *et al.*, 2013; Rosa *et al.*, 2013).

A falha da Messejana é uma estrutura, com direção SW-NE, que atravessa Portugal e Espanha, com uma extensão superior a 530 km. Schermerhorn *et al.* (1978) e Schott *et al.* (1981), dataram o dolerito

instalado na falha da Messejana entre 160 e 200 Ma, com recurso ao método de datação K/Ar. Segundo estes autores, a formação da falha da Messejana está relacionada com o campo de tensões originadas aquando do processo inicial de *rifting* do Atlântico Central. Este evento não foi único, correspondendo a um conjunto de eventos complexos. Iniciando como um desligamento sinistrógiro, nas fases finais da orogenia Hercínica. E sendo, posteriormente, reativada, como uma falha transtensional, com a instalação de filões triásico-jurássicos. Finalmente, é reativada como um lineamento neotectónico transtensional durante o ciclo Alpino (Schermerhorn *et al.*, 1978; Cabral, 1995; Cebriá *et al.*, 2003).

O dique dolerítico Messejana-Plasencia está inserido na Província Magmática do Atlântico Central. Segundo Cebriá *et al.* (2003), as rochas apresentam composição típica dos basaltos toleíticos continentais, e exibem uma composição homogénea ao longo do dique. No entanto, verifica-se uma variação composicional nas margens e no centro da estrutura, que apresentam composição microdolerítica e gabróica, respetivamente. Dados geoquímicos e isotópicos (Sr-Nd-Pb), sugerem que as rochas resultam de processos de assimilação e cristalização fracionada. O estudo da proporção de Sr e Nd (verificando-se uma depleção deste último), indica que o magma parental, provavelmente, representa uma porção enriquecida de litosfera-manto. Os mesmos autores sugerem que os magmas, mais raramente, derivam de plumas, relativas às plumas mantélicas do Atlântico Central, visto poucas amostras apresentarem assinaturas químicas associadas a estas.

Segundo Oliveira (1984), observa-se uma clara distinção no padrão estrutural em ambos os lados da falha. O anticlinal do Cercal, a NW da falha da Messejana, encontra-se cortado, no flanco SW pelo carreamento de Odemira, com deslocamento mínimo de 4 km para WSW. Observa-se, com a aproximação ao plano de carreamento, que a clivagem xistenta regional é menos inclinada e mais penetrativa que este, indicando que o plano de carreamento é uma zona de cisalhamento dúctil contemporâneo com a geração de clivagem, sendo posteriormente redobrado, originando clivagens de crenulação conjugadas. A SE da falha, por não ser observável um plano de carreamento principal, apenas se identifica a evolução geral das estruturas, correspondendo a uma estrutura imbricada.

Carvalho (1976), realizou um estudo pioneiro, no sector S. Luís – Cercal, sobre a importância dos padrões de alteração hidrotermal como guias de prospeção. Para o efeito, foram utilizados seis minerais típicos das alterações hidrotermais (clorite, sericite, argila, quartzo, pirite e siderite) e com base nas suas proporções relativas, o autor reconheceu “cinco graus de alteração” neste sector FPI (figura 3.2).

Segundo Carvalho (1976), a região onde se insere a mineralização de Toca do Mocho/Serra da Mina sugere proximidade a centros vulcânicos, expressa pela abundância de aglomerados vulcânicos. Tais circunstâncias potenciaram a circulação convectiva de fluidos responsáveis pela intensa alteração nas rochas encaixantes, denunciada pela forte argilização, sericitização dos feldspatos ou cloritização \pm sulfuretos disseminados ou em veios.

Quando comparados, o padrão de alteração identificado por Carvalho (1976) e as mineralizações filonianas da Toca do Mocho/Serra da Mina, verifica-se que os eventos de alteração hidrotermal e instalação dos filões ferro-manganesíferos não se encontram diretamente relacionados. Embora a natureza do encaixante seja importante, sobretudo quando as rochas vulcânicas apresentam alteração hidrotermal e mineralização sulfuretada, os eventos são distintos no tempo. Segundo Munhá (1983b), a faixa Cercal-Odemira não foi estudada detalhadamente, porém, a sul desta região, as rochas vulcânicas apresentam associações metamórficas características da fácies prenite-pumpleíte.

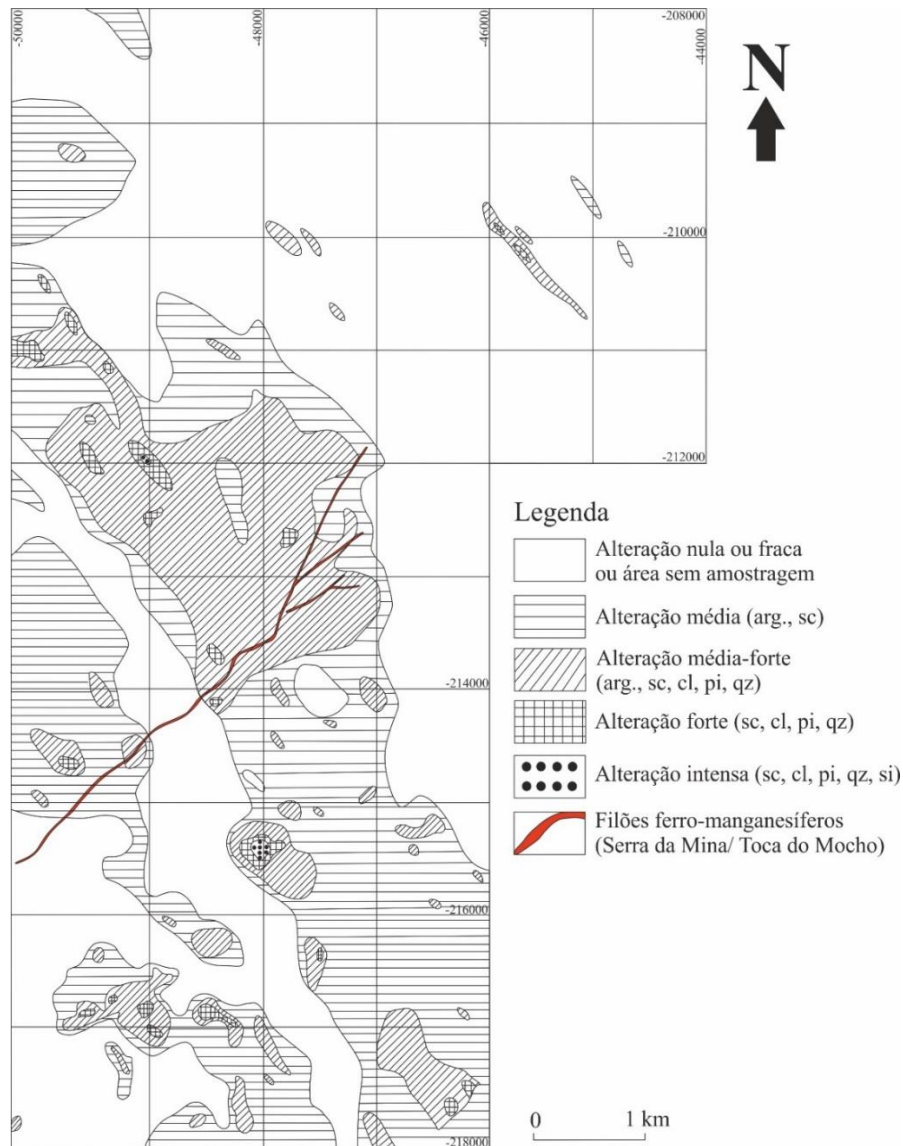


Figura 3.2 – Mapa de padrão de alteração hidrotermal desde a zona de S. Luís até ao Cercal (adaptado de Carvalho, 1976). Arg-caulinite e outros minerais de argilas*; sc – sericite e outras micas brancas; cl – clorites; qz – sílica (quartzo); pi – pirite; si – siderite. *Alteração meteórica e supergénica.

4 Metodologias

4.1 Preparação das amostras

Após reconhecimento de campo e amostragem, procedeu-se à preparação e corte sistemático das amostras de mão, de forma a possibilitar a descrição macroscópica detalhada, acompanhada de registo fotográfico.

Com recurso a critérios mineralógicos e texturais, foram seleccionadas 12 amostras, de um total de 69 amostras de mão, para obtenção de 18 lâminas polidas e 10 superfícies polidas, para observação microscópica de detalhe. A produção de lâminas polidas compreendeu diversas etapas: (1) utilização de serra diamantada para produção de taliscas, tendo estas sido, posteriormente, coladas num vidro despolido; (2) utilização de serra diamantada de precisão de forma a realizar novamente o corte das taliscas, até estas atingirem espessura de 0.5mm; (3) realização das fases de desgaste e polimento até ser alcançada a espessura de 30 μm em cada lâmina.

Para complementar a caracterização mineralógica foram realizadas análises de difração de raios-X num conjunto reduzido de amostras. A preparação das amostras foi realizada de forma manual com recurso a um almofariz e pilão de ágata. No total foram preparadas e analisadas 19 amostras.

Com o objetivo de ampliar o conhecimento sobre a metalogénese do jazigo da Toca do Mocho/Serra da Mina foram selecionadas 6 amostras, representativas das diferentes tipologias de minérios identificadas no decurso deste trabalho, para estudo de geoquímica multi-elementar. A preparação das amostras foi realizada no Laboratório de Pulverização do GeoFCUL, com recurso a uma panela de carbureto de tungsténio, onde foram moídas.

Na tabela 4.1 é possível consultar o local de amostragem de cada amostra, bem como a que tipo de minério correspondem. É também possível consultar quais amostras foram estudadas em lâmina delgada polida, bem como quais foram estudadas com auxílio de difração de raios-x e análises por microsonda eletrónica e química de rocha total.

Tabela 4.1 – Dados sintetizados referentes às amostras. L.D.P. – Lâmina Delgada Polida; DRX – Difração de raios-x; QRT – Química de Rocha Total.

Referência da amostra	Tipo de minério	Localização		Descrição		Métodos analíticos		
		Afloramento	Coordenadas	Macroscópica	L. D. P.	D R X	Microsonda Eletrônica	Q R T
TM4 (I-VI)	Tipo II	D	8°41'34,9''W 37°48'14,3''N	✓		✓		
TM6 (I-II)	Tipo I-B	C	8°41'49,8''W 37°48'07.2''N	✓	✓	✓	✓	✓
TM8 (I-IV)	Tipo II	F	8°41'17,129''W 37°48'18,555''N	✓	✓	✓		✓
TM9 (I-XII)		E	8°41'27,042''W 37°48'15,221''N	✓	✓	✓	✓	
TM11 (I-VII)			8°41'27,845''W 37°48'15,289''N	✓		✓		✓
TM12 (I-VII)	Tipo I-B	B	8°41'53,08''W 37°48'2,273''N	✓		✓		
TM13 (I-II)			8°41'52,381''W 37°48'1,777''N	✓		✓		
TM14 (I-III)	Tipo II		8°41'52,955''W 37°48'1,685''N	✓	✓	✓	✓	✓
TM15 (I-IX)			8°41'52,655''W 37°48'1,59''N	✓	✓		✓	✓
TM16 (I-II)	Tipo I-A	A	8°42'3,665''W 37°47'50,431''N	✓	✓		✓	✓

4.2 Caracterização petrográfica e mineralógica

A primeira fase consistiu na descrição macroscópica detalhada de todas as amostras recolhidas, com o intuito de realizar o reconhecimento sistemático das diversas fases mineralógicas, bem como, das relações texturais entre minerais. Posteriormente, efetuou-se o estudo petrográfico, com o objetivo de proceder à caracterização mineralógica e textural detalhada das diferentes tipologias de minérios identificados no sector de Toca do Mocho.

4.3 Química Mineral /Microsonda Eletrónica

O estudo de química mineral incidiu em 10 lâminas polidas e 1 superfície polida representativas da diversidade mineralógica observada nos diferentes tipos de minérios. Ao conjunto inicial de amostras foram adicionadas duas lâminas polidas colhidas no sector Serra da Mina (no decurso de anteriores

trabalhos de investigação), com o objetivo de estender o estudo de química mineral. Esta ferramenta revelou-se particularmente útil para a caracterização dos vários óxidos e hidróxidos de manganês dada a sua difícil identificação em microscopia de luz refletida.

O equipamento utilizado para a obtenção das análises de química mineral foi a microsonda eletrónica *JEOL JXA 8200*, estando associado a este modelo um espectrómetro de dispersão de energia (EDS), quatro espectrómetros de dispersão de comprimento de onda (WDS), um detetor de eletrões secundários, um detetor de eletrões retrodifundidos e seis cristais analisadores (2LIF, LIFH, 2PET, PETH, TAP, LDE2). O estudo analítico foi realizado no Laboratório de Microsonda Eletrónica do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Inicialmente, as lâminas polidas foram revestidas com uma camada de carbono (20 nm) e, posteriormente, foram realizadas as análises químicas pontuais, nas seguintes condições analíticas: diâmetro do feixe de 5 µm, corrente de emissão de 2.5×10^{-8} A, potencial de aceleração de 15 kV e tempos de contagem 20 s no pico e de 5 s nos dois fundos.

Salienta-se que nos resultados obtidos através das análises pontuais realizadas nas fases minerais manganésíferas foi necessário descontar os valores obtidos para o Nb_2O_5 devido a uma anomalia existente nas análises, devida à presença de um valor fixo, próximo de 0.200%. Por último foi necessário converter os valores de: i) MnO wt \% para $\text{MnO}_2 \text{ wt \%}$ com recurso ao fator de conversão 1.225; ii) MnO wt \% para $\text{Mn}_2\text{O}_3 \text{ wt \%}$, com recurso ao fator de conversão 1.113 e; iii) FeO wt \% para $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ wt \%}$, com recurso ao fator de conversão 1.111.

A exposição dos dados estatísticos referentes a cada fase mineral, no decorrer do capítulo da química mineral, foi realizada com recurso da média, quando os dados apresentam uma distribuição próxima da normal, e com recurso da mediana, quando os dados revelam uma distribuição assimétrica.

4.4 Difração de raios-X

No estudo de difração de raios-X, foram utilizados dois difractómetros: i) *Philips Analytical PW 3050/60 X'Pert PRO* ($\theta/2\theta$) equipado com um detetor *X'Celerator*, que opera com radiação $\text{CuK}\alpha$ monocromatizada em geometria *BraggBrentano* (Departamento de Química da FCUL); ii) *Rigaku MiniFlex II* ($\theta/2\theta$), que opera com radiação $\text{CuK}\alpha$ (Departamento de Geologia da FCUL). Na tabela 4.2 encontram-se listados os parâmetros analíticos utilizados na aquisição de dados de DRX, encontrando-se no anexo 2 – tabela 12.3 os parâmetros analíticos completos do difratómetro utilizado no Departamento de Química da FCUL.

Este estudo complementou a análise petrográfica e a análise da composição química dos minerais, e tornou possível a obtenção de um método adicional que confirmasse a identificação de alguns minerais, nomeadamente as fases de óxidos de manganês e ferro.

Tabela 4.2 – Condições analíticas da difracção de raios-X.

Condições analíticas	<i>Philips Analytical PW 3050/60 X'Pert PRO</i>	<i>Rigaku MiniFlex II</i>
Intervalo de leitura	0.020°	0.020°
Tempo de leitura	40s	40s
Posição inicial	2.008°	10°
Posição Final	69.974°	70°
Tipo de Scan	Contínuo	Contínuo
Ânodo	Cu	Cu
Voltagem	40 Kv	30 Kv
Corrente	30 mA	15 mA

No difractor Philips Analytical PW 3050/60 X'Pert PRO foram realizados 7 registos difratométricos referentes a 4 amostras. Os difratogramas associados a estas 4 amostras estão referenciados no anexo 3. O processamento dos dados apenas inclui os valores compreendidos entre 6° e 70°. A maioria das fases identificadas apenas exibem picos importantes a partir de um valor de 2θ igual a 10°. Os restantes difratogramas, 19 no total, foram realizados num difractor Rigaku MiniFlex II, estando referenciados no anexo 3.

Para este último conjunto de análises foi necessário calcular os valores do espaçamento d , com base na lei de Bragg (equação 4.1):

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde:

d – Distância entre planos atómicos;

θ – Ângulo de incidência em relação ao plano considerado;

n – Número natural;

λ – Comprimento de onda da radiação incidente.

Para os cálculos assumiram-se valores de θ entre os 0° e 70°, n igual a 1 e λ igual a 1.54056, que corresponde ao comprimento de onda da radiação $K\alpha$ do cobre.

A identificação dos minerais foi realizada com auxílio do software QualX, tendo sido utilizado o PDF-2 e POW_COD como bases de dados. A base de dados PDF-2 é suportada por dados, de 2003, do *International Centre for Diffraction Data* (Pensilvânia, Estados Unidos da América).

4.5 Química de Rocha Total

Tal como anteriormente referido, o estudo multi-elementar de rocha-total incidiu em 6 amostras. As análises foram realizadas no laboratório comercial “*Activation Laboratories LTD.*”, do grupo *Actlabs*, Canadá.

Os métodos analíticos, os limites de detecção para os diferentes elementos e óxidos analisados, e os padrões utilizados, para controlo de qualidade, encontram-se no anexo 7 – tabelas 12.17, 12.18 e 12.19.

Os pacotes analíticos utilizados foram os seguintes: (1) *4Lithores – Lithium Metaborate/Tetraborate Fusion – ICP and ICP-MS*; (2) *4B1 – Total Digestion – ICP*; (3) *4B – INAA*.

- (1) *4Lithores – Lithium Metaborate/Tetraborate Fusion – ICP and ICP-MS*: corresponde a uma combinação de pacotes que incluem análises de rocha total através de ICP (*Inductively Coupled Plasma*), com fusão de metaborato/tetraborato de lítio e análise dos elementos traço com ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). As análises são realizadas no equipamento *Perkin Elmer Sciex ELAN 6000, 6100 or 9000 ICP-MS*. Este pacote permitiu obter valores precisos de SiO_2 , Al_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 e dos elementos do grupo das terras raras.
- (2) *4B1 – Total Digestion – ICP*: representa um método analítico em que as amostras são inicialmente digeridas em quatro ácidos (ácido fluorídrico, nítrico, perclórico e hidrocloreídrico). Este pacote permitiu obter valores precisos dos elementos Cu, Pb, Zn, Ni e Ag, Cd e S. As análises são realizadas utilizando o equipamento *Varian Vista 735 ICP*.

- (3) *4B – INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis)*: método analítico que mede radiação gama induzida na amostra por irradiação com neutrões. Este método permitiu obter valores para os elementos Au, As, Br, Cr, Ir, Sc, Se e Sb.

O valor de Pb na amostra TM 8IV é superior ao limite de deteção máximo (5000 ppm), tendo sido necessário considerar um valor de 5000 ppm, para o tratamento dos dados e realização de cálculos.

As anomalias de Eu e Ce foram calculadas com recurso às fórmulas (segundo Leistel *et al.*, 1998):

$$\frac{Ce}{Ce^*} = \frac{Ce_N}{\sqrt[2]{La_N * Pr_N}} \quad \text{Equação 4.2}$$

$$\frac{Eu}{Eu^*} = \frac{Eu_N}{\sqrt[2]{Sm_N * Gd_N}} \quad \text{Equação 4.3}$$

5 Reconhecimento de campo e amostragem

As mineralizações ferro-manganesíferas do Rosalgar e Toca do Mocho/Serra da Mina foram alvo de vários estudos geológicos de detalhe realizados nas décadas de 40, 50 e 90 do século XX pelo SFM (*e.g.* Almeida, 1945; Almeida *et al.*, 1946; Gomes, 1957; Carvalho, 1976) e Empresa Mineira da Serra do Cercal, SA (Albardeiro, 1998). Acresce ainda a este espólio vários outros trabalhos realizados por diversas empresas mineiras que prospetaram a área em causa, os quais não tivemos acesso. Para a concretização do trabalho de reconhecimento geológico e amostragem foi usada como referência o relatório técnico e cartografia de detalhe (1:5000) realizado por Gomes (1957). Esta informação foi harmonizada com a cartografia geológica (1:5000) realizada recentemente por Albardeiro (1998) e que se encontra representada na figura 5.1 (a cores no anexo 1 – figura 12.2). Os cortes geológicos apresentados relativos às diferentes áreas de exploração do sector Serra da Mina e Toca do Mocho foram igualmente adaptados de Gomes (1957) (figura 5.2).

A mineralização Toca do Mocho/Serra da Mina está inserida numa região de intensa atividade agrícola e florestal tendo nos últimos anos ocorrido significativas movimentações de terras e alteração da topografia. Estas condicionantes e a ampla densidade florestal associada ao clima da serra do Cercal dificultaram o reconhecimento de diversas áreas do filão referenciadas por Gomes (1957) e Albardeiro (1998). Acresce a esta dificuldade o carácter naturalmente acidentado do terreno em diversos locais de implantação dos trabalhos mineiros. Como é possível observar, na figura 5.3, o filão encontra-se, de forma geral, exposto a cotas mais elevadas nas zonas NE e SW (entre 259-400 m), enquanto na zona central está exposto a cotas mais baixas (~200 m). No terreno, verifica-se que o filão no sector de Serra da Mina apresenta maior espessura devido, provavelmente, à geometria da falha onde o filão se encontra instalado (por exemplo em zonas de maior distensão face ao campo de tensões). A maior espessura aliada à extensão dos trabalhos mineiros realizados torna possível reconhecer, atualmente, de forma quase continua as mineralizações ferro-manganesíferas nesta área do jazigo. Em oposição, no sector de Toca do Mocho, pelos motivos já referidos, apenas foi possível ter acesso a alguns afloramentos das áreas cartografadas por Gomes (1957), como será discutido no subcapítulo seguinte.

A mineralização consiste num filão ferro-manganesífero (Toca do Mocho/Serra da Mina), com cerca de 3 km de comprimento, controlado pela presença de uma falha, com orientação média de N50° E, e uma inclinação de 40° S. É de salientar que no sector Serra da Mina o filão apresenta maior possança, sendo por isso, a área onde foram realizados os principais trabalhos mineiros. Ao invés, no sector de Toca do Mocho o filão apresenta largura média menor e ocorrem diversas bifurcações.

Os trabalhos de caracterização mineralógica dos minérios realizados nas décadas de 40 e 50 do século XX são compreensivelmente pouco detalhados dado o âmbito e objetivos destes estudos: apoio à

exploração mineira. As fases minerais foram identificadas, maioritariamente, com base em observação macroscópica, e consequentemente a informação existente é escassa, quer a nível mineralógico quer a nível da caracterização textural dos minérios. Está descrito, para este jazigo, que o minério é constituído, predominantemente, por hematite e limonite, sendo acompanhado, em menores proporções, por fases manganésíferas, onde prepondera a pirolusite (geralmente com hábito prismático). Foram ainda identificados, mas com menor expressão criptomelano, “wad” e psilomelano. O minério pode apresentar diversas texturas e está descrito como sendo compacto e friável, apresentando, por vezes domínios porosos (Almeida, 1945; Almeida *et al.*, 1946; Gomes 1957; Carvalho, 1976).

Segundo Almeida (1945) e Gomes (1957), as fases manganésíferas desenvolvem-se, predominantemente, nos domínios superiores do filão. Estes são caracterizados por bolsas de cor escura, constituídas por pirolusite acicular e psilomelano com textura maciça. Segundo estes autores, os domínios enriquecidos em manganês estão fortemente associados a processos de enriquecimento supergénico.

Como anteriormente referido, é comum a ocorrência de faixas de quartzo e barite associadas ao preenchimento do sistema filoniano da faixa Cercal-Odemira. O jazigo da Toca do Mocho/Serra da Mina foi um dos casos de estudo que colocou em evidência este facto. Está descrita, por Almeida (1945), Gomes (1957), Carvalho (1976) e Albardeiro (1998), a ocorrência de faixas de quartzo e barite, tanto a tecto como a muro do filão ferro-manganésífero, sendo igualmente comum o desenvolvimento destes minerais, de forma disseminada, pelo minério (figura 5.2). As faixas de barite e as faixas de quartzo apresentam dimensões variadas, estando registadas espessuras máximas de 1 m e 15 m, respetivamente.

Como referido anteriormente, a sucessão estratigráfica da região do Cercal é constituída pelos complexos CVS e GFBA. A mineralização de Toca do Mocho/Serra da Mina, como é possível observar na figura 5.1, encontra-se hospedada, unicamente, em litologias do CVS, verificando-se uma forte variação lateral de fácies no sector Serra da Mina. O filão encontra-se instalado, maioritariamente, nas unidades vulcânicas félsicas inferiores e superiores do CVS. Constituem exceção, os extremos NE (Afloramento F) e SW onde a mineralização se encontra instalada na Formação de S. Luís. O reconhecimento geológico do SFM (1957) e EMSC (1998) incidiu com maior detalhe no sector Serra da Mina, e consequentemente, para o sector de Toca do Mocho as litologias do CVS estão descritas, para a maioria da área como *vulcanitos indiferenciados*. No campo o que se verifica é uma predominância de rochas vulcânicas ácidas de cor clara, semelhantes ao que se observa na Serra da Mina, apresentando diferentes granularidades, ocorrendo em alguns locais com fenocristais de quartzo e feldspato alcalino de maiores dimensões.

Aluv.	Depósito de aluvião	
TER	Cobertura terciária	
S11	Pelitos (argilitos, siltitos, bandados e <i>lapili</i>)	Formação de S.Luís
S13	Tufitos (<i>lapili</i> (a) e debris flow (b))	
T2a	Tufo cinza	Unidade Vulcânica Félsica Superior
T2b	Tufo	
T2c	Tufo <i>lapili</i>	
T2g	Tufo aglomerado	
T2h	Felsito recristalizado	
T1a	Vulcanitos indiferenciados	Unidade Vulcânica Félsica Inferior
T1b	Tufos	
T1c	Tufos <i>Lapili</i>	
T1d	Tufo aglomerado	
T1f	Felsitos (pórfiros felsítico, felsófiro)	
T1g	Lavas	
	Filão Ferro-manganesífero (Toca do Mocho, Serra da Mina e Herdade da Mandurelha)	
	Zona de corta	
	Filão de quartzo e manganês	
	Filão de quartzo	
	Falha observada	
	Falha provável	
	Área de concessão	
●	Amostragem	
	Galeria ou Poço	
+	Sondagem	
X · - · - Y	Corte geológico	

Figura 5.1 – Mapa geológico das concessões da Toca do Mocho e Serra da Mina (escala 1:5000), estando representadas as zonas de corta a amarelo, e a localização dos afloramentos estudados e da amostragem realizada (Adaptado de Gomes, 1957 e Albardeiro, 1998). G. – Galeria; Pi – Poço inclinado; S. – Sondagem; XY – Corte Geológico. Litologias indicadas conforme a bibliografia. Coordenadas Hayford-Gauss, Lisboa IPCC em metros.

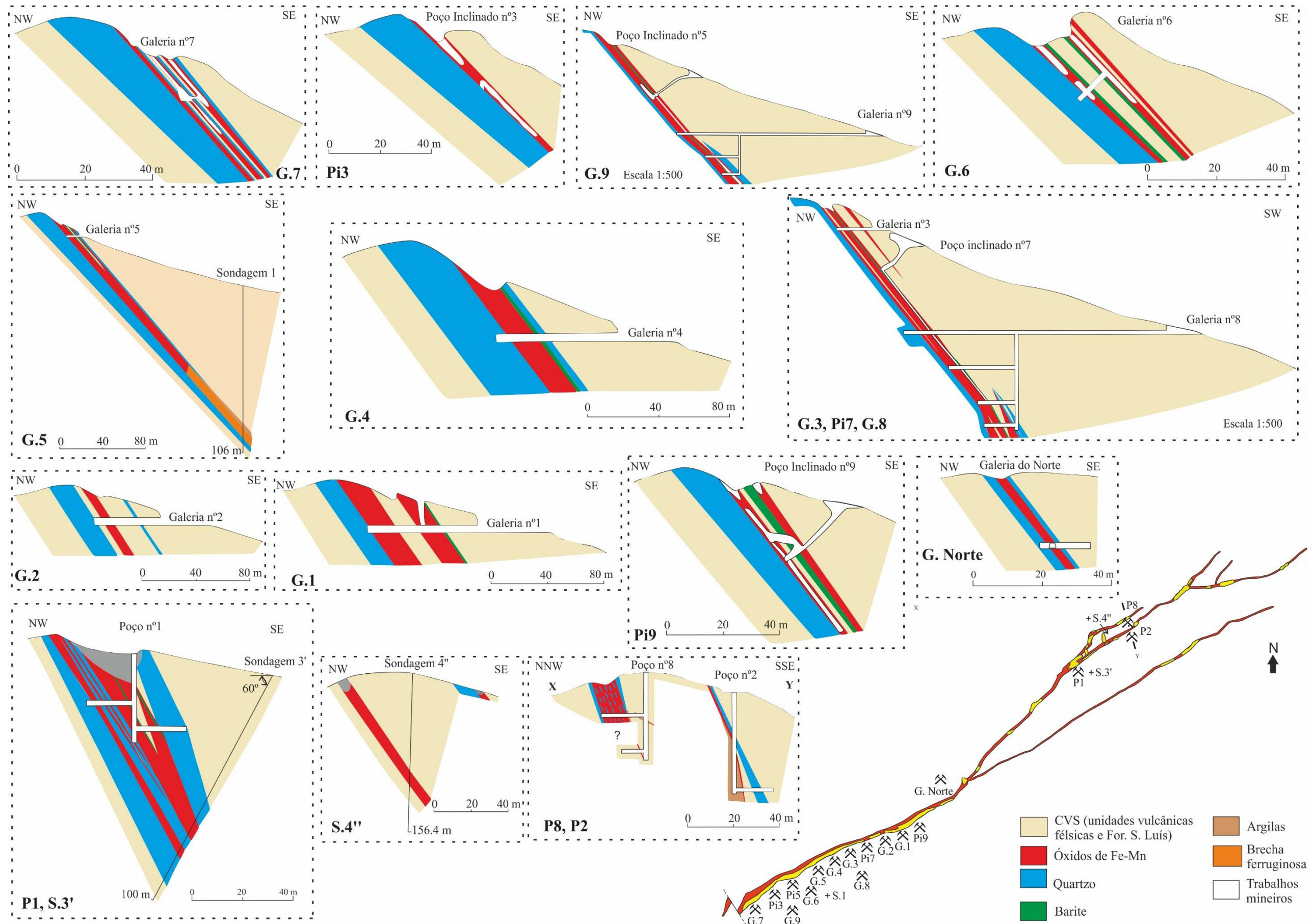


Figura 5.2 – Cortes geológicos respetivos a galerias, poços e sondagens realizadas na Mina de Toca do Mocho/Serra da Mina (adaptado de Almeida, 1945; Gomes, 1957).

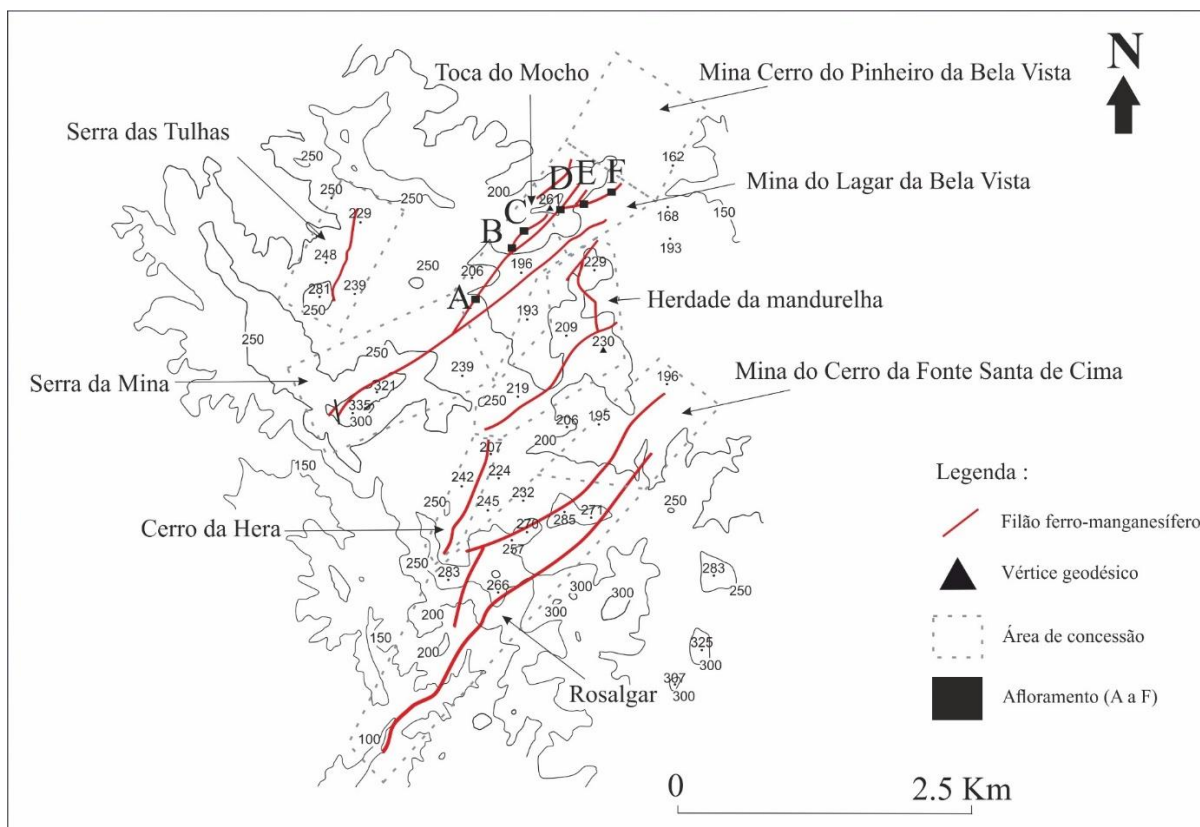


Figura 5.3 – Mapa topográfico da região do Cercal, representado pelas linhas de cota principais e pontos de cota significativos.

5.1 Toca do Mocho

O trabalho de campo consistiu em três campanhas de 2 a 3 dias realizadas em 2018 e 2019, tendo tido, como objetivo inicial o reconhecimento geológico e cartográfico do jazigo da Toca do Mocho e Serra da Mina. Como anteriormente referido, os mapas geológicos produzidos, por Gomes (1957) e Albardeiro (1998), foram imprescindíveis nesta fase do trabalho, tendo sido possível georreferenciar estes mapas e seguir no campo o filão mineralizado, com uma margem de erro reduzida (inferior a 1 metro) facto que atesta a elevada qualidade da cartografia geológica anteriormente realizada. Acresce que, os trabalhos realizados pelo SFM e pela EMSC foram igualmente determinantes para o planeamento das campanhas de campo e amostragem, permitindo resolver problemas devido a más condições de afloramento existentes na concessão da Toca do Mocho. Com base na informação contida nos diversos relatórios e cortes geológicos (figura 5.2) produzidos pelo SFM, e no trabalho de campo realizado, ressalta que a mineração nas zonas superficiais do jazigo ocorreu predominantemente nas zonas afetadas por processos de enriquecimento supergénico, onde o minério é mais friável, e consequentemente, a exploração do mesmo é mais fácil.

Na sequência do reconhecimento geológico e da validação sistemática da cartografia foram identificados vários afloramentos representativos quer da diversidade geológica e mineralógica das mineralizações ferro-manganesíferas quer dos locais onde ocorreram, preferencialmente, os trabalhos de exploração mineira à superfície no sector de Toca do Mocho. As antigas cortas, apresentam em regra melhor grau de exposição da mineralização, permitindo a realização de estudos mais detalhados. Ainda que pontualmente tenham sido visitados alguns poços e galerias (ver 5.1.5 Afloramento E), a ausência de trabalhos de conservação e consequentemente a insegurança e perigosidade não permitiram a amostragem sistemática destes antigos locais de exploração. Com base nos critérios referidos foram

estudados e amostrados 6 afloramentos, estando estes identificados com as letras A, B, C, D, E e F na figura 5.1 de SW para NE.

A amostragem realizada procurou assegurar a representatividade mineralógica, textural e geoquímica das amostras de minérios e gangas ao longo de todo o troço do filão da Toca do Mocho. No total foram recolhidas 69 amostras, devidamente georreferenciadas, caracterizadas, unicamente, por minérios de Fe e Mn, quartzo e de barite. A amostragem foi realizada, sempre que possível, *in-situ*.

Numa segunda fase, realizou-se uma curta visita ao sector Serra da Mina. Nesta área não se realizou amostragem, visto ter sido alvo de anteriores campanhas realizadas no âmbito de uma tese de mestrado (GEOFUL 2009/2010). Foi também realizada uma visita ao filão na concessão da Herdade da Mandurelha, onde foram visitados dois poços, no entanto não foi possível realizar amostragem devido a forte instabilidade dos antigos trabalhos de exploração mineira. A amostragem foi então realizada à superfície, perto dos poços mineiros, tendo sido amostrados alguns blocos soltos da mineralização.

5.1.1 Afloramento A

Representa uma pequena zona de corta localizada no extremo SW do sector de Toca do Mocho, instalada a uma cota de, aproximadamente, 200 m (figura 5.3), sendo o local onde o filão mineralizado é, maioritariamente, constituído por óxidos e hidróxidos de ferro.

Este afloramento, é caracterizado por uma faixa de quartzo a muro do filão ferro-manganesífero. Os filões apresentam direção N40°, 60°SE, sendo possível identificar diferentes domínios no filão ferro-manganesífero, um, a tecto, que atinge uma largura máxima de 30 centímetros, adelgaçando com a profundidade, e outro com cerca de 20 cm de largura. Estes níveis são constituídos maioritariamente por hematite com textura maciça, estando esta a ser substituída por goethite. São igualmente identificados domínios onde os fenómenos de enriquecimento supergénico são mais proeminentes, onde se constata uma predominância de goethite, acompanhada por fases manganesíferas, com textura maciça, a preencher cavidades. Observa-se, também, a presença de veios de quartzo de exsudação.

Do ponto de vista textural, a sobreposição dos vários níveis ferro-manganesíferos e o carácter maciço dos mesmos reflete o preenchimento polifásico, em espaço aberto, do filão ferro-manganesífero ao longo do tempo. Tais circunstâncias, aliadas à ausência de fenómenos de enriquecimento supergénico significativos, assim como, não se ter observado qualquer tipo de acidentes tectónicos, a não ser aquele que está inerente à instalação do sistema filoniano sugerem que este afloramento materializa uma fase inicial da história metalogenética do jazigo da Toca do Mocho/Serra da Mina.

5.1.2 Afloramento B

Este local corresponde, como é possível observar na figura 5.1, a uma zona de bifurcação do filão, verificando-se, neste troço da mineralização, maior possança. Foram estudados e amostrados dois afloramentos (instalados à cota 210 m, figura 5.3): um no sector SW da antiga corta, de menor dimensão (figura 5.4 – A e B); e outro no seu sector NE, com maior dimensão e exposição.

O afloramento no sector SW tem cerca de 2 m de altura e 3m de largura, sendo caracterizado, na sua base, por óxidos e hidróxidos de Fe e Mn com textura maciça, e identificados pequenos núcleos de quartzo sacaróide no seio do minério (figura 5.4 – A). No topo do afloramento observa-se igualmente a presença de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn com textura maciça, no entanto, tal como se observa na figura 5.4 – A e B, também se verifica um perfil de meteorização com hidróxidos de ferro a desenvolver texturas convolutas, representando uma rede de cavidades/alvéolos por efeito de erosão de uma brecha preexistente, provavelmente de origem tectónica, com quartzo associado.



Figura 5.4 – A – Afloramento principal do filão Toca do Mocho. B –Minério ferro-manganesífero com desenvolvimento de texturas convolutas. Orientação das fotos: NW-SE.

O afloramento no sector NE da corta, representa a continuação do filão, verificando-se maior possança neste troço. Neste local existe melhor exposição da mineralização, tendo o afloramento, cerca de 7 metros de largura e 5 metros de altura. Como é possível observar na figura 5.2 – P1, S.3', ressalta, com base nos trabalhos de prospeção (sondagem), e trabalhos mineiros realizados neste local: i) a maior possança do filão à superfície, adelgaçando em profundidade; ii) o padrão de repetição do filão mineralizado representa, provavelmente, um preenchimento polifásico, com diversas injeções de fluido hidrotermal mineralizante ou deformação tectónica. Observa-se igualmente a ocorrência de filões de quartzo, com espessura considerável (acima da dezena de metros), tanto a muro como a tecto do filão ferro-manganesífero, como intercalados com o mesmo. Foram ainda identificados veios de barite no seio do minério. Os processos de meteorização estendem-se por toda a mineralização, sendo este um dos locais onde foi possível observar com maior detalhe os produtos de meteorização/enriquecimento supergénico. Neste setor identificam-se fases tectónicas tardias que afetaram a mineralização no sector de Toca do Mocho.

No topo da parede da corta, o minério ferro-manganesífero desenvolve-se, maioritariamente, sob a forma de texturas alveolares convolutas, estando acompanhado pela presença de veios de quartzo e barite, por vezes desenvolvendo uma estrutura em rede com geometria semelhante a um *stockwork* (figura 5.5 – A, C e D). Estes veios são, provavelmente, produto do retrabalhamento tectónico que afetou a mineralização neste local, verificando-se que, quando os veios são constituídos por quartzo, muito frequentemente, apresentam textura em pente (*comb*) (figura 5.5 – E).

Por último, observa-se, instalado no seio do minério, um núcleo constituído, maioritariamente, por barite, que ocorre sob a forma de cristais euédricos, bem desenvolvidos com dimensões entre 3-6 cm de comprimento e 0.5-2 cm de largura, sendo produto, provavelmente, de recristalização de barite primária (figura 5.5 – F e G).

Na zona inferior da parede da corta verifica-se um decréscimo de presença de barite, observando-se, globalmente, um predomínio de minério ferro-manganesífero compacto e de textura maciça quando comparadas com a zona de topo, mais incoerente e desagregada (figura 5.5 – B). Ocorre ainda uma falha de tipo desligamento, cujo plano é sublinhado pela presença de um veio de quartzo sacaróide, com 20 cm de largura, e direção N60°E, sub-vertical, correspondendo à mesma direção de um acidente maior que ocorre do lado N da parede, estando este marcado pela presença de argilas.

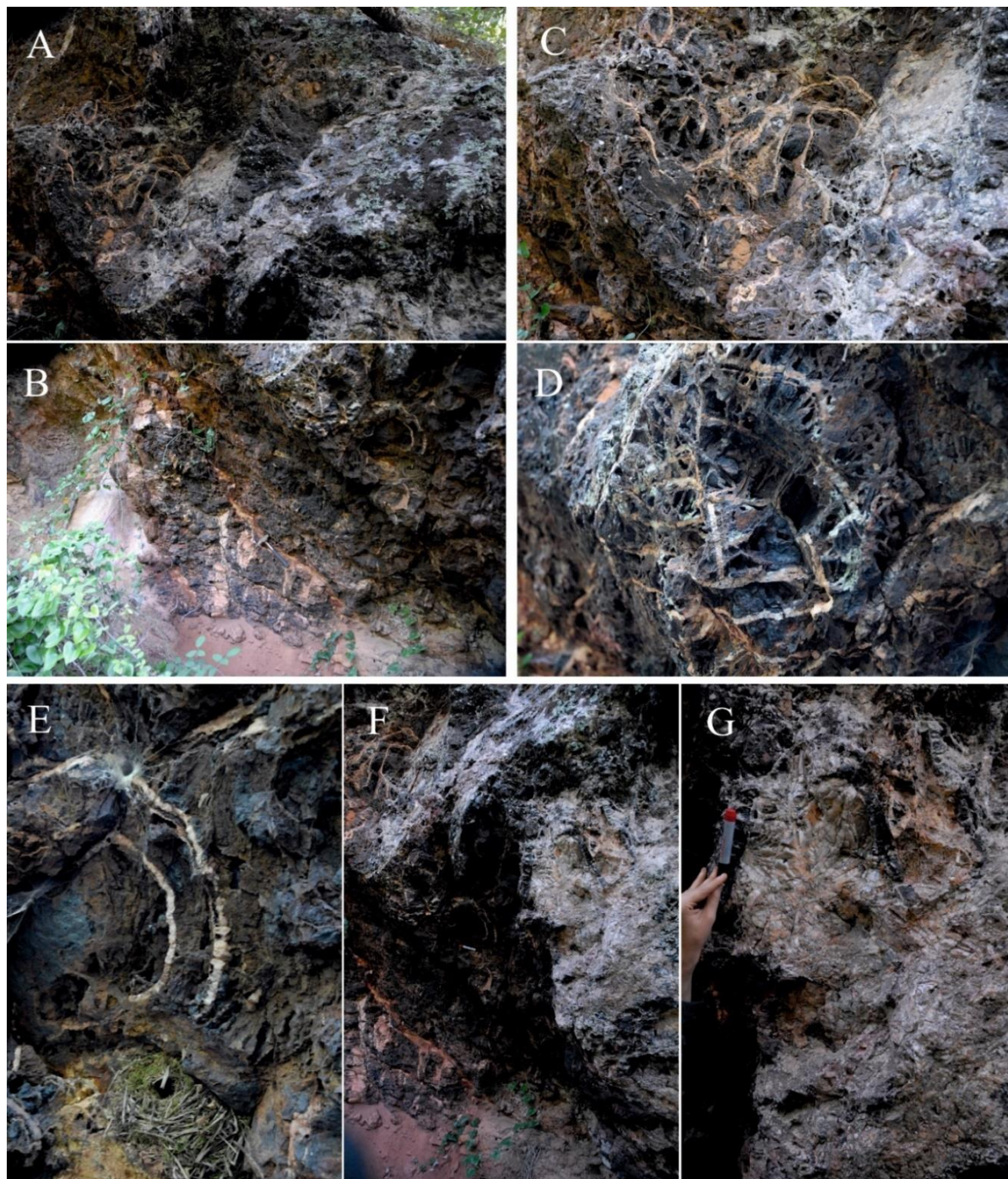


Figura 5.5 – Fotos representativas do afloramento B (sector NE). A – Topo da parede da corta; B – Zona inferior da corta; C – Rede de veios de quartzo instalados no minério ferro-manganesífero; D – Rede de veios de quartzo, com textura em pente (comb), instalados no minério ferro-manganesífero; E – Par de veios de quartzo com geometria concêntrica, com textura em pente instalados em mineralização ferro-manganesífera; F – Domínio de barite instalado no minério ferro-manganesífero (à direita na foto); G – Domínio constituído, unicamente, por barite prismática. Orientação das fotos. NW-SE.

5.1.3 Afloramento C

Este afloramento, como se observa na figura 5.1, localiza-se, praticamente, à mesma cota (figura 5.3) e muito próximo do afloramento B, no entanto, apresentam características distintas. Verifica-se que o afloramento C apresenta um aspeto mais próximo do afloramento A, apresentando características semelhantes, mas é importante salientar, que neste local, os processos de meteorização/enriquecimento supergénico são mais notórios.

Trata-se de um pequeno afloramento (< 5m), onde o filão ferro-manganesífero se desenvolve com uma direção de N40°E, e é cortado por veios de quartzo, com direção média N-S (figura 5.6). Do ponto de vista mineralógico, em afloramento, observa-se um claro predomínio de goethite com texturas maciças ou botrioidais. O estudo petrográfico de detalhe de amostras colhidas neste afloramento revelou a ausência de hematite, no entanto, os difratogramas obtidos em amostras deste afloramento indicam a presença de hematite (*cf.* Caracterização mineralógica e petrográfica). Em afloramento, as fases manganésíferas são de difícil identificação. Pontualmente, observaram-se domínios cinzentos escuros, constituídos por pirolusite, criptomelano e/ou manganomelano, e cavidades preenchidas unicamente por pirolusite, com hábito acicular e distribuição radial. Associado a estes domínios, geralmente, ocorre quartzo sacaróide.



Figura 5.6 – Fotografia do afloramento C, observando-se o filão ferro-manganesífero, com textura maciça, cortado por um veio de quartzo. Orientação da foto: W-E.

5.1.4 Afloramento D

O afloramento D localiza-se numa antiga corta (figura 5.1), no entanto, devido aos intensos trabalhos agrícolas e vegetação presentes no local, apenas se observa um afloramento de reduzidas dimensões (< 5 m; figura 5.7). Este afloramento encontra-se a uma cota de 250 m (figura 5.3), no topo de uma serra, sendo o local mais elevado na concessão da Toca do Mocho.

Neste troço de filão, que se desenvolve com direção N45°E, a mineralização exibe uma cor geral mais escura (castanha acinzentada) e forte porosidade, sendo mais friável. Constata-se o predomínio de goethite que apresenta, macroscopicamente, textura maciça. As cavidades estão preenchidas ou por quartzo de exsudação ou por óxidos de manganês com textura maciça. Tal como nos restantes afloramentos, as fases manganésíferas são de difícil identificação, podendo corresponder, provavelmente, a pirolusite e/ou minerais do grupo da coronadite. Observam-se ainda, disseminados pelo minério, cristais euédricos de quartzo, com dimensões inferiores a 2 mm.



Figura 5.7 – Fotografia do afloramento D, observando-se um troço do filão ferro-manganesífero. Orientação da foto: NE–SW.

5.1.5 Afloramento E

Este local, como é possível observar pela figura 5.1, representa uma zona de corta, localizada à cota de 190 m (figura 5.3), onde foi possível estudar os níveis superiores de um antigo poço de exploração. Este tem cerca de 10 m de profundidade, tendo sido executado com a mesma orientação do filão, N60°E, com uma inclinação de 40° para sul.

A zonalidade clássica não é facilmente observada neste local, contudo, neste afloramento observa-se, paralelamente, uma falha sublinhada pela presença de quartzo, com cerca de 1 metro de largura, a muro do filão mineralizado. No entanto não se observa barite a topo, tendo sido identificados apenas veios preenchidos por barite, no seio do minério ferro-manganesífero. Foram ainda identificadas, duas famílias de diaclases, uma com direção N20°E, sub-vertical, e outra com direção N70°E, 40°S.

Observa-se um perfil de meteorização com texturas alveolares (figura 5.8 – A), preferencialmente, no tecto da galeria mineira. Do ponto de vista mineralógico as estruturas alveolares são constituídas por hematite, goethite e quartzo. Estas formam, por vezes, estruturas convolutas (figura 5.8 – B) com dimensões milimétricas a centimétricas, aproximando-se, por vezes, de uma textura tubular. É comum neste afloramento observarem-se veios de barite, apresentando, por vezes, deformação (figura 5.8 – C).

Em síntese, este local apresenta características muito semelhantes ao afloramento B, nomeadamente, idêntico padrão de deformação tectónica, características texturais e mineralógicas similares nos diferentes produtos ferro-manganesíferos identificados, a presença de barite e a ocorrência de fases feríferas e manganesíferas secundárias (Cf. Caracterização mineralógica e petrográfica).

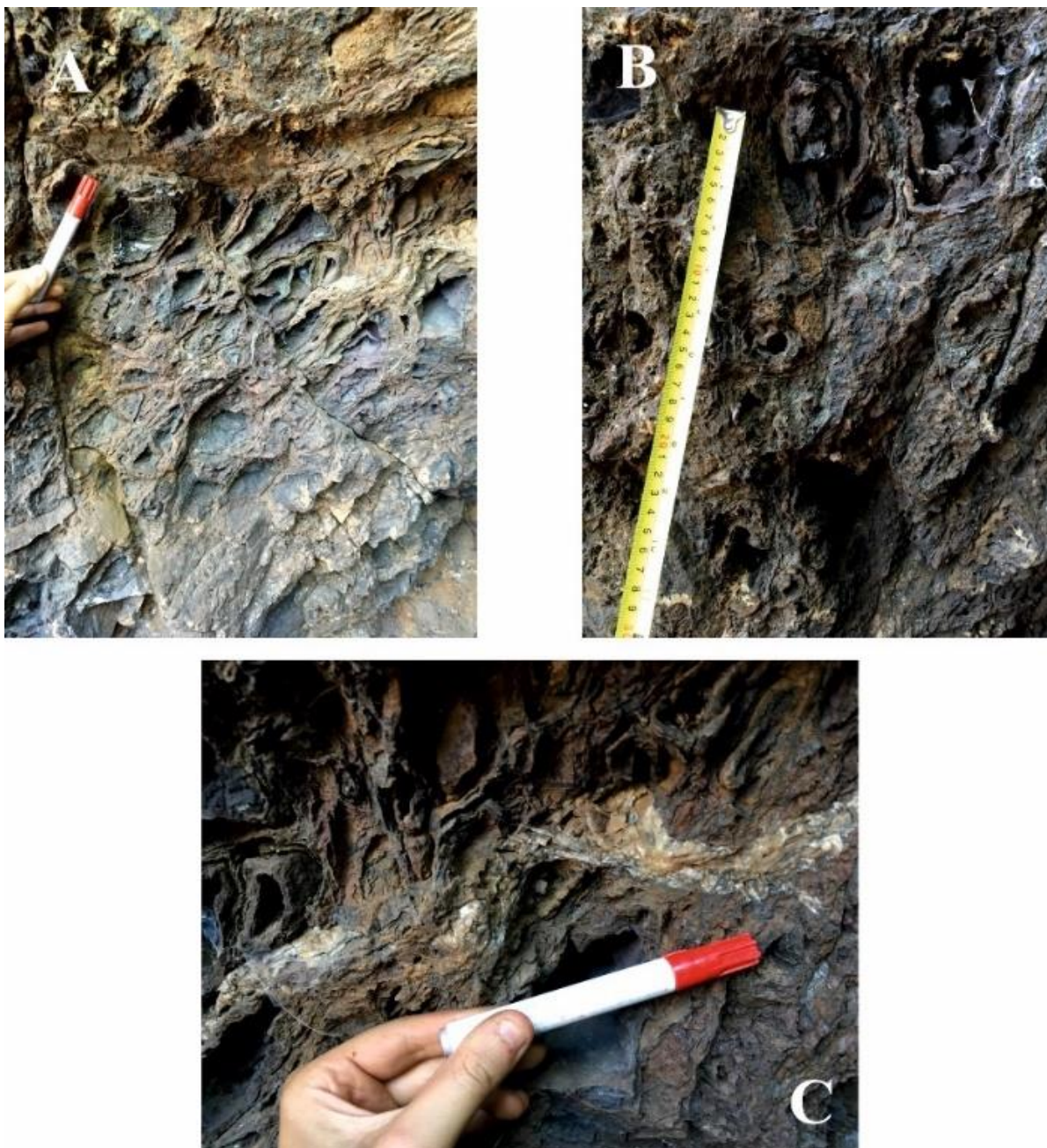


Figura 5.8 - A – Perfil de meteorização com hematite e goethite a desenvolverem-se em alvéolos; B – Estruturas alveolares/tubulares convolutas; C) Fratura preenchida por barite. Orientação das fotos: N60°E-S60°W.

5.1.6 Afloramento F

Este afloramento representa a terminação do filão ferro-manganesífero, localizado no extremo NE do sector de Toca do Mocho (à cota de, aproximadamente, 170 m, figura 5.3). Este local está identificado como uma zona de corta na cartografia de Gomes (1957) (figura 5.1). Ao contrário dos restantes troços da mineralização, este sector encontra-se instalado nos sedimentos da Formação de S. Luís. O filão, com uma direção média de N70°E, 40°N, apresenta pequena possança (<50 cm), encontrando-se fortemente meteorizado (figura 5.9).

O minério, de forma geral, é compacto e constituído, predominantemente, por goethite. Existem domínios acinzentados, constituídos, maioritariamente, por óxidos de manganês, nomeadamente, pirolusite e criptomelano, que, neste caso, apenas ocorrem com textura maciça, no seio da goethite.

Ao contrário do que já foi descrito noutros afloramentos, neste local não foram identificados filões de quartzo nem veios de barite associados ao filão ferro-manganesífero. Foram apenas observados, no seio do filão, veios de quartzo, que podem atingir 10 cm de largura. Estes apresentam, geralmente, um padrão de fracturas, estando estas preenchidas, exclusivamente, por óxidos de manganês, dando uma textura brechóide ao minério.



Figura 5.9 – Fotografia do afloramento F. Terminação do filão ferro-manganesífero (marcado pelas linhas a tracejado na figura) do sector de Toca do Mocho. Orientação das fotos: N70°E-S70°W.

Com base na informação de campo, é possível inferir que as diferentes características mineralógicas e texturais apresentadas pelos minérios nos vários afloramentos estudados se devem, maioritariamente, à deformação tectónica e à intensidade da meteorização/enriquecimento supergénico ocorrida em cada local do filão ferro-manganesífero. Ainda que em diferentes proporções, este último fenómeno, faz-se sentir de forma transversal em todas as áreas visitadas no decurso deste trabalho. Os processos de meteorização e enriquecimento supergénico desenvolvem-se preferencialmente nos locais onde a deformação assumiu maior expressão (*ex.* afloramento B e E), tendo esta sido responsável pela geração de uma rede de fracturas que potenciou a circulação de fluidos meteóricos. As zonas de bifurcação do filão, são bons exemplos, da interdependência destes dois processos e da sua importância na formação de minérios secundários no jazigo da Serra da Mina /Toca do Mocho. Acresce que, nos níveis superiores dos afloramentos onde se identificam preenchimentos polifásicos da mineralização, se assiste igualmente ao desenvolvimento de processos de enriquecimento supergénico, exceto no afloramento A, onde estes fenómenos ocorrem com reduzida expressão.

A nível geral, a zonalidade clássica descrita, por Almeida (1945) e Gomes (1957), para as mineralizações filonianas da Faixa Cercal-Odemira não é bem observada em Toca do Mocho. No entanto, em alguns troços do filão as mineralizações e texturas são semelhantes aos descritos por estes autores. Apenas é possível observar, que na generalidade dos afloramentos ocorre, de forma disseminada, quartzo e/ou barite, principalmente, sob a forma de veios.

As rochas encaixantes, embora não tenham sido amostradas, no campo foi possível observar que estas se encontram fortemente silicificadas. Localmente, observa-se a cominuição do grão no encaixante em contacto com o filão, verificando-se, por vezes, impregnação de óxidos nas litologias encaixantes.

Com base nas observações de campo e posteriormente na caracterização macroscópica das diferentes amostras recolhidas ao longo de todo sector de Toca do Mocho, foi possível classificar o minério em duas categorias principais, que serão discriminadas no capítulo seguinte.

6 Caracterização mineralógica e petrográfica

Este capítulo terá como objetivo a caracterização mineralógica e petrográfica sistemática dos minérios da Toca do Mocho. A descrição petrográfica foi realizada com auxílio de um microscópio ótico de luz transmitida e refletida, tendo sido, por vezes complementada com imagens de eletrões retrodifundidos, obtida aquando da utilização da microsonda eletrónica, para a identificação de fases ricas em Pb e Ba (*e.g.* coronadite). De forma a complementar a caracterização mineralógica foram realizadas análises de difração de raios-X, tendo sido realizadas 26 análises, referentes a 14 amostras distintas (*cf.* anexo 3).

Com base nas observações macro e microscópicas, foi possível classificar o minério de Toca do Mocho em duas categorias principais: minério do tipo I e minério do tipo II.

6.1 Minério do tipo I

Este tipo de minério caracteriza grande parte do filão ferro-manganesífero do sector de Toca do Mocho. De forma geral o conjunto de amostras que integram o minério do tipo I são caracterizadas por um claro predomínio de fases ferríferas (hematite e/ou goethite) sobre as fases manganésíferas, e onde é possível reconhecer as características mineralógicas e texturais primárias da mineralização. Com base nas observações macroscópicas e petrográficas foi possível subdividir o minério do tipo I em duas categorias:

- O **minério do tipo I-A**, reflete os fenómenos de preenchimento inicial do filão mineralizado. Neste tipo de minério os fenómenos de meteorização assumem reduzida expressão quando comparado aos restantes tipos de minério. As amostras colhidas no afloramento A (*e.g.* amostra TM 16; figura 6.1 – A) são um bom exemplo do minério do tipo I-A no sector de Toca do Mocho. Em lâmina delgada, este tipo de minério é dominado por hematite, com textura maciça, substituída, em diferentes proporções por goethite (figura 6.2 – A). No seio da hematite, raramente, ocorrem secções anédricas, de reduzidas dimensões (< 25 µm), de galena (figura 6.2 – B; ver Química Mineral). As fases manganésíferas, maioritariamente representadas por pirolusite, ocorrem entre as secções de hematite e/ou goethite exibindo por vezes texturas aciculares radiadas. Noutros casos, tal com descrito por vários autores (Almeida e Barros, 1946; Almeida *et al.*, 1946; Neiva, 1949; Gomes, 1957; Carvalho *et al.*, 1971; Carvalho, 1976; Albardeiro, 1998), a pirolusite encontra-se finamente intercrescida com a hematite. Acresce a este cortejo mineralógico a presença de quartzo por vezes a preencher micro-fracturas.

- O **minério do tipo I-B**, reflete a sobreposição dos fenómenos de brechificação e remobilização tectónica associados ao preenchimento polifásico do filão mineralizado (amostras TM 6, TM 12 e TM 13). Tais circunstâncias, aliadas ao incremento da rede de fracturação, potenciou o incremento da ação dos processos de meteorização e enriquecimento supergénico neste tipo de minérios. Em concordância, os minérios do tipo I-B, são, por vezes, menos compactos e pulverulentos. Contudo, estes fenómenos não obliteram os principais aspetos texturais primários do minério do tipo I-A.

O minério do tipo I-B é constituído, maioritariamente, por goethite (\pm hematite) e óxidos e hidróxidos de manganês com texturas maciças (figura 6.1 – B e C), ou alveolares convolutas (figura 6.1 – C e D). Por vezes a goethite assume texturas botrioidais com estrutura fibrosa radiada (*sensus* Deer *et al.*, 1992; figura 6.1 – B), ou mais raramente, crescimento colunar. À semelhança dos minérios do tipo I-A, os óxidos e hidróxidos de manganês ocorrem em bolsadas ou a preencher cavidades; neste último caso observa-se um predomínio de texturas maciças. Em algumas amostras foi igualmente identificado pirolusite acicular (figura 6.1 – E e F) e/ou criptomelano com texturas rítmicas monominerálicas (*sensus* Vaughan & Craig, 1994) (figura 6.1 – E). A presença de quartzo é igualmente comum quer: i) associado às fases manganésíferas (pirolusite e criptomelano; figura 6.1 – B); ii) quer na forma de cristais euédricos a preencher cavidades (figura 6.1 – F). Este cortejo mineralógico, é acompanhado pela presença de

barite, de reduzias dimensões a preencher pequenas cavidades ou a selar fracturas (figura 6.1 – D). Neste último caso, frequentemente observam-se cristais euédricos alongados, de grandes dimensões (< 4 cm)

Em lâmina delgada, o minério do tipo I-B é constituído, predominantemente, por hematite e goethite que ocorrem com textura maciça. Por vezes observam-se domínios onde os processos de meteorização são mais intensos, verificando-se que a hematite se encontra quase totalmente substituída por goethite. A goethite exibe textura maciça, botrioidal (figura – C, D, G e I) ou dendrítica (figura 6.2 – G). Este mineral foi igualmente caracterizado com recurso à difração de raios-x (4.9805 Å (11.81%), 4.1771Å (100%), 3.3797Å (10.90%), 2.6925Å (40.69%), 2.5835Å (23.19%), 2.4483Å (62.65%), 2.1901Å (14.50%), 1.7181Å (32.88%), 1.5642Å (22.78%) 1.5060Å (4.49%)). As fases manganésíferas, como anteriormente referido, ocorrem, maioritariamente, a preencher cavidades ou sob a forma de bolsadas, ou, mais raramente, intercrescida com goethite. O estudo petrográfico de detalhe revelou que as cavidades e bolsadas que ocorrem no seio da matriz goethítica / hematítica podem estar preenchidas: i) unicamente por pirolusite; ii) por pirolusite a ser substituída por criptomelano (figura 6.2 – D e G); iii) unicamente por criptomelano que, geralmente, apresenta formas concêntricas rítmicas monominerálicas (figura 6.2 – F e H). A identificação das fases manganésíferas foi complementada com estudos difratométrico destes minerais, o que permitiu o reconhecimento de pirolusite (3.1169Å (100%), 2.4093Å (54.69%), 2.2040Å (9.48%), 2.1141Å (13.32%), 1.6262Å (52.58%), 1.5585Å (14.96%), 1.4385Å (6.83%)); criptomelano (6.90Å (90%), 4.90Å (80), 3.45Å (10%), 3.10Å (80%), 2.39Å (100%), 2.15Å (60%).1.83Å (60%), 1.54Å (60%), 1.42Å (40%)).

Como anteriormente referido, são igualmente identificados domínios onde se observam intercrescimentos entre goethite e fases manganésíferas. Como se pode observar na figura 6.2 – D e E, estes são, muitas vezes, caracterizados pela formação de um bandado entre a goethite e o criptomelano, ou pelo desenvolvimento de dendrites de goethite em manganomelano (figura 6.2 – G). Em alguns domínios observa-se, aparentemente, a corrosão da goethite, estando os vazios preenchidos por fases manganésíferas, nomeadamente, criptomelano (figura 6.2 – E) ou manganomelano (*s.l.*) (figura 6.2 – G e I).

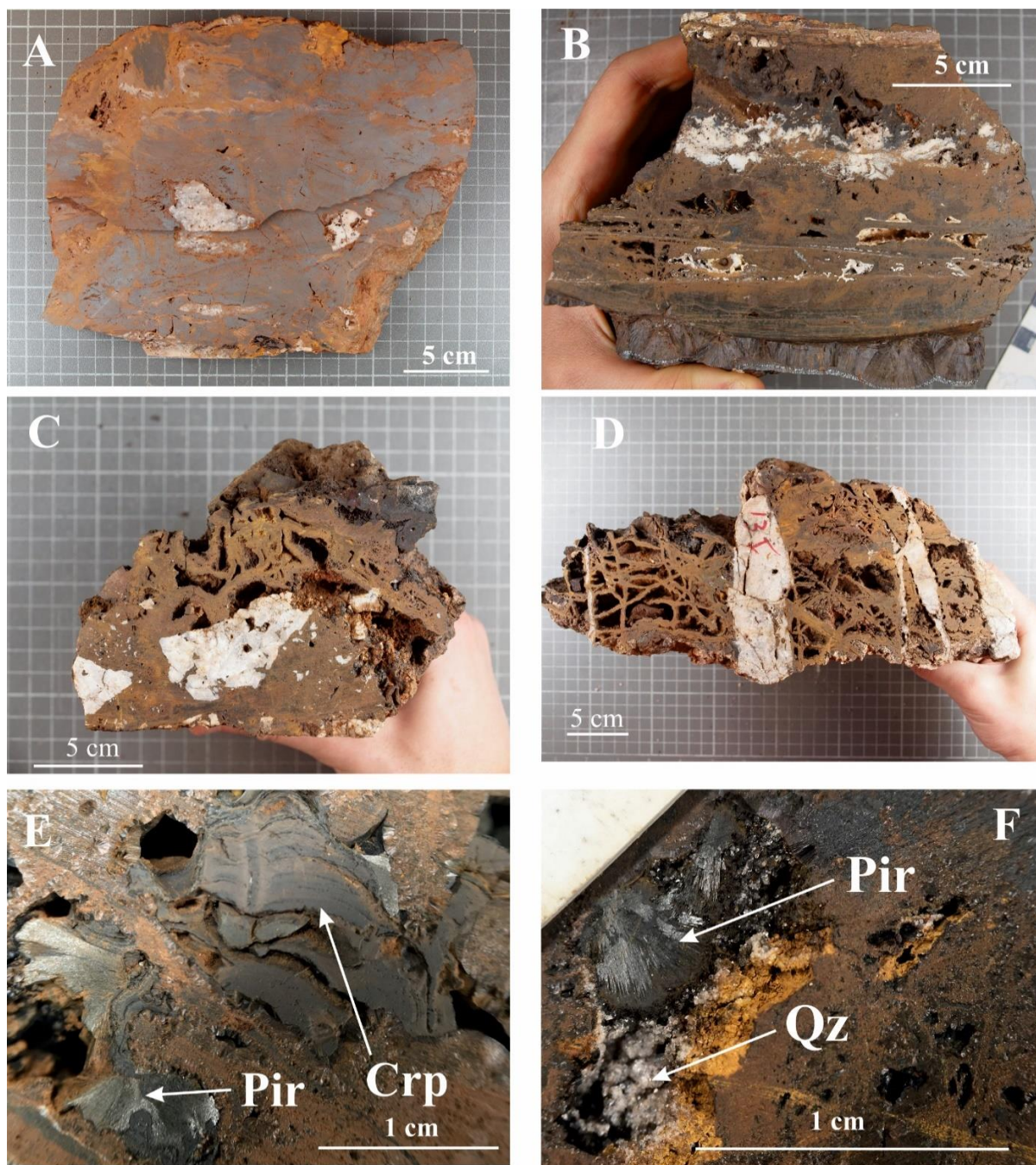


Figura 6.1 – A-Minério ferro-manganesífero caracterizado por uma matriz hematítica que se encontra a ser substituída por goethite (amostra TM 16); B-Minério do tipo I-B típico, observando-se predominantemente goethite com textura maciça, no entanto na parte inferior da amostra observa-se o desenvolvimento de goethite com texturas botrioidais com estrutura fibrosa radiada; Domínio de quartzo associado a pirolusite e hidróxidos de manganês com textura maciça (amostra TM 6); C-Minério ferro-manganesífero caracterizado por texturas maciças e alveolares convolutas (amostra TM 12); D-Minério ferro-manganesífero caracterizado por apresentar uma textura convoluta, cortado por veios de barite; E-Pirolusite acicular com crescimento radial e criptomelano que se desenvolve com crescimento rítmico; F-Pirolusite acicular com distribuição radial e cristais de quartzo euédrico. Pir – pirolusite; Crp – criptomelano; Qz – quartzo.

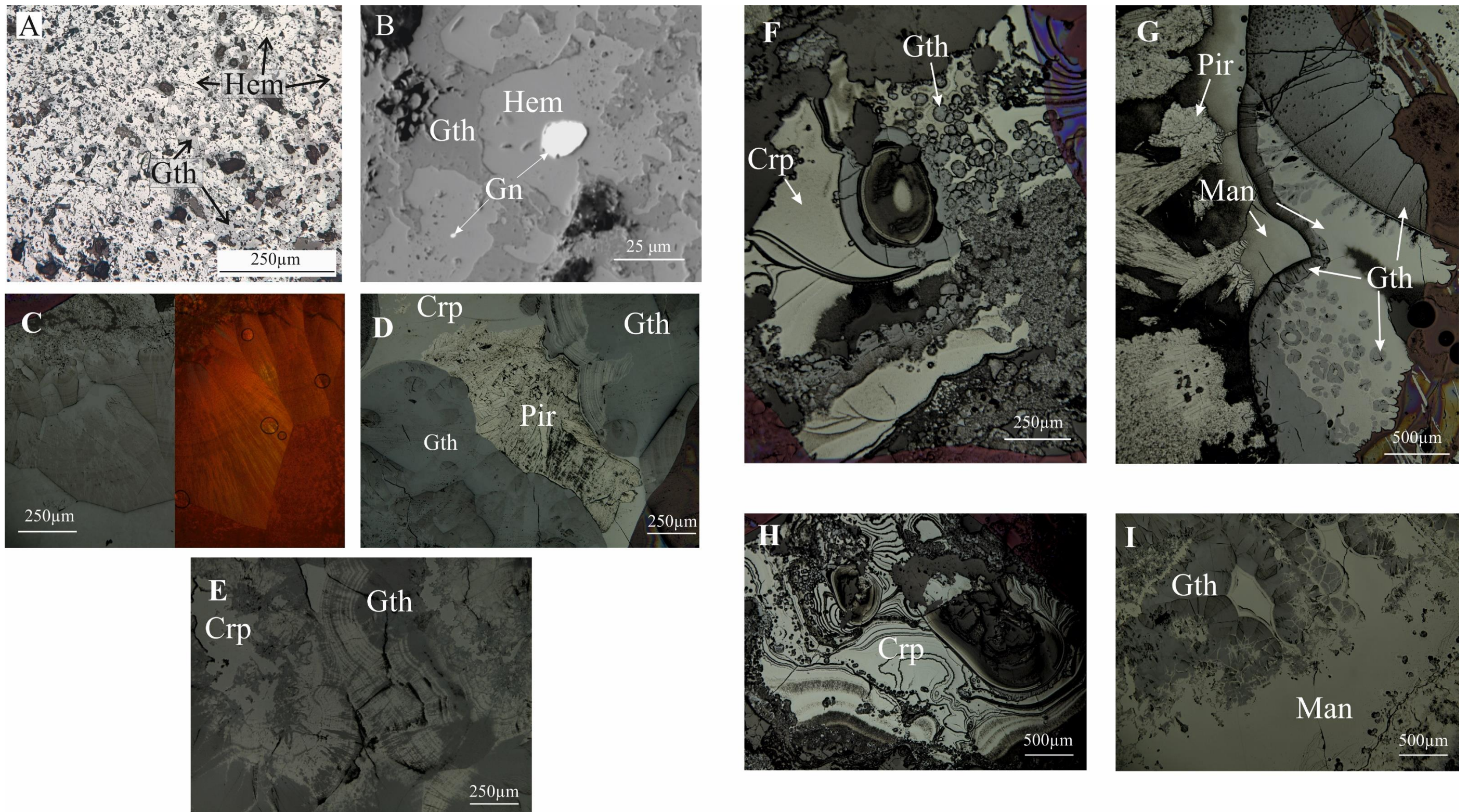


Figura 6.2 – A-Matriz hematítica com textura maciça que se encontra a ser substituída por goethite; B-Imagem de elétrons retrodifundidos que evidencia os cristais anédricos de galena; C-Goethite botrioidal com estrutura fibrosa; D-Cavidade preenchida por pirolusite; este mineral encontra-se a ser substituído por criptomelano; intercrescimentos entre goethite e criptomelano; E-Intercrescimentos entre goethite e criptomelano; F- Bolsada preenchida por criptomelano que se desenvolve com textura rítmica; G-Bolsada preenchida por pirolusite e manganomelano, e intercrescimentos entre goethite e manganomelano, com o desenvolvimento de dendrites de goethite (Cf. com os comentários do texto da tese); H-Bolsada preenchida por criptomelano com crescimento rítmico; I-Bolsada de manganomelano, e intercrescimentos entre a goethite e as fases manganesíferas, associados à corrosão da goethite. Hem – hematite; Gth – goethite; Gn – galena; Crp – criptomelano; Pir – pirolusite; Man – manganomelano.

6.2 Minério do tipo II

O minério do tipo II reflete o incremento dos processos de meteorização e enriquecimento supergênico sobre as tipologias de minério anteriormente descrita. A presença deste tipo de minérios é comum na maioria dos afloramentos visitados. Do ponto de vista textural os minérios do tipo II são heterogêneos (*e.g.* TM 4, TM 8, TM 9, TM 11, TM 14 e TM 15) refletindo a sobreposição dos processos geológicos que conduziram à formação deste jazigo. De forma geral o minério do tipo II é compacto (figura 6.3 – A e B), ou nos domínios onde se verifica maior intensidade de meteorização, este torna-se bastante friável e pulverulento (figura 6.3 – E). Os óxidos e hidróxidos de ferro e manganês desenvolvem-se, predominantemente, com textura maciça ou alveolar. Noutros casos, este tipo de minério exibe texturas brechóides, observando clastos de quartzo e, por vezes, rocha encaixante no seio de uma matriz ferro-manganesífera (figura 6.3 - C). O incremento dos processos de meteorização foi responsável pelo aumento da permeabilidade secundária sendo frequente observarem-se cavidades preenchidas por produtos secundários, nomeadamente, por óxidos e hidróxidos de manganês. A presença de quartzo é igualmente comum neste tipo de minério encontrando-se frequentemente a preencher cavidades ou micro-fracturas. Pontualmente, o quartzo associado as micro-fracturas é cortadas por uma rede anastomosada de veios milimétricos constituídos unicamente por fases manganesíferas que, geralmente, apresentam textura maciça, mas, por vezes, é possível observar acículas de pirolusite (figura 6.3 – D). Nos domínios goethíticos onde a meteorização assume maior expressão observa-se a desenvolvimento de limonite (?) dispersa no seio deste mineral ou sob a forma de uma rede anastomosada de veios milimétricos (*e.g.* amostra TM 4).

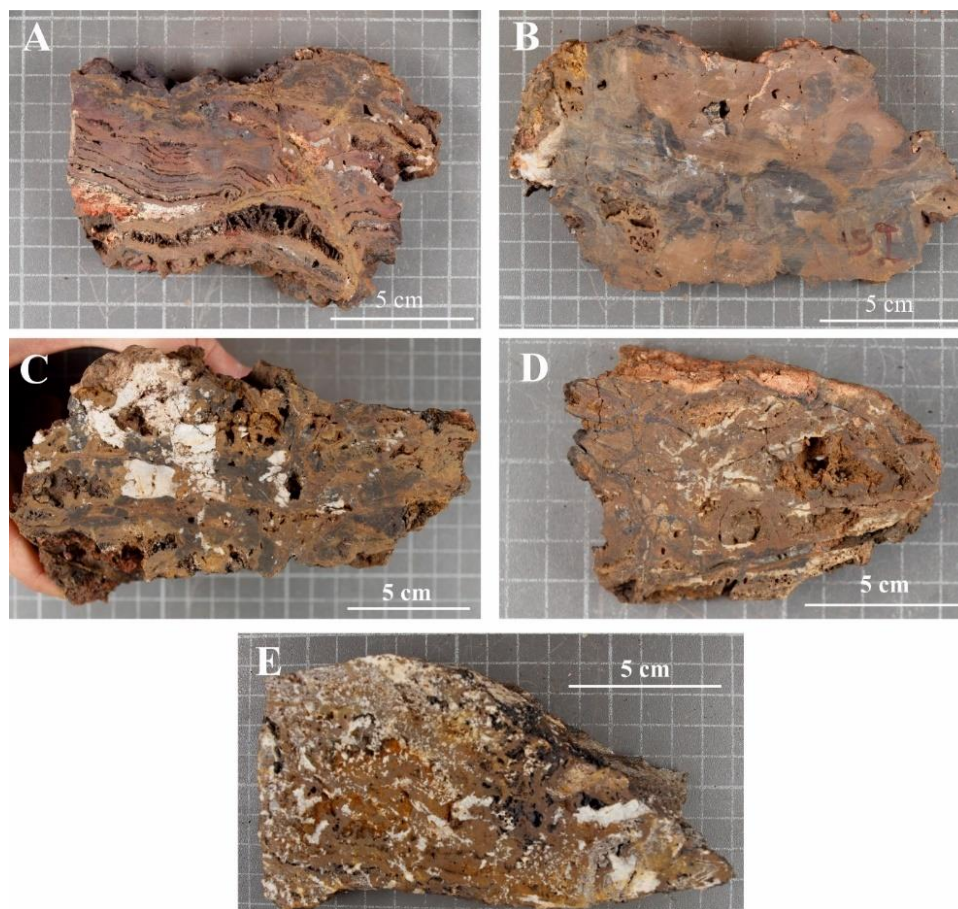


Figura 6.3 – A-Minério ferro-manganesífero com textura maciça. Observa-se igualmente um domínio com textura cavernosa; B- Minério ferro-manganesífero compacto caracterizado por texturas maciças; C-Minério ferro-manganesífero com textura brechóide onde se observa clastos de quartzo no seio do minério; D-Minério ferro-manganesífero cortado por uma rede anastomosada de veios constituídos por fases manganesíferas; E-Minério ferro-manganesífero poroso, onde se observa as cavidades preenchidas por quartzo de exsudação (Amostra TM 4).

Em lâmina delgada, o minério do tipo II é maioritariamente constituído por goethite acompanhada, em diferentes proporções, por fases manganésíferas. Em alguns casos, os minerais de manganês assumem 15% do volume total da amostra (*e.g.* TM9; TM 15). A goethite exibe um predomínio de textura maciça e, comparativamente ao minério do tipo I, constata-se que a goethite com textura botrioidal ocorre em menores proporções. Pontualmente, a goethite botrioidal encontra-se, aparentemente, a ser substituída por goethite que apresenta uma cor cinzenta mais clara e que se desenvolve com uma textura convoluta (figura 6.4 – A). Este fenómeno pode ser resultado de processos de dissolução e subsequente reconcentração e precipitação de nova goethite. Esta última, com base nos dados de química mineral, apresenta um claro enriquecimento em Pb. É ainda importante salientar, que em torno de cavidades preenchidas por óxidos e hidróxidos de manganês, é bastante comum, associado, provavelmente, aos estádios mais avançados da meteorização, a goethite encontrar-se corroída, caracterizada por apresentar forte porosidade, onde os vazios se encontram preenchidos por pirolusite e/ou criptomelano e/ou manganomelano (figura 6.4 – D).

Os óxidos e hidróxidos de manganês no minério do tipo II ocorrem, predominantemente, a preencher cavidades. Como se pode observar na figura 6.4 – B, C, D, E e H, a fase manganésífera que ocorre a preencher estes vazios é maioritariamente pirolusite que apresenta textura maciça ou acicular ou com crescimento radial. Associadas a estes domínios observam-se pontualmente secções euédricas ou subeuédricas de ramsdellite. A ramsdellite foi distinguida da pirolusite em lâmina polida com base na sua forte anisotropia e tintas de cor amarelas esverdeadas, uma vez que a pirolusite apresenta também forte anisotropia, porém apresenta tintas amarelas esbranquiçadas. Ambos os minerais estão frequentemente substituídos por criptomelano e manganomelano (*s.l.* cf. Pack *et al.*, 2000). A presença de pirolusite e criptomelano, foi igualmente determinada com auxílio de difração de raios-x.

No minério do tipo II é igualmente comum ocorrerem intercrescimentos entre a goethite e manganomelano, onde a goethite apresenta forma dendrítica (figura 6.4 – C).

Como anteriormente referido, alguns domínios do minério ferro-manganésífero (*e.g.* TM 9) encontra-se a ser cortado por uma rede anastomosada de veios constituídos unicamente por fases manganésíferas (figura 6.3 – D). Como é possível observar na figura 6.4 – G, estes veios são caracterizados, geralmente, por pirolusite acicular, que se encontra a ser substituída, da periferia para o centro, por criptomelano. Em alguns destes veios a substituição é praticamente total, sendo constituídos unicamente por criptomelano.

Por último, foram identificados muito escassamente, no seio do minério do tipo II, cristais de barite anédricos, sempre com dimensões inferiores a 1 mm (figura 6.4 – E e F).

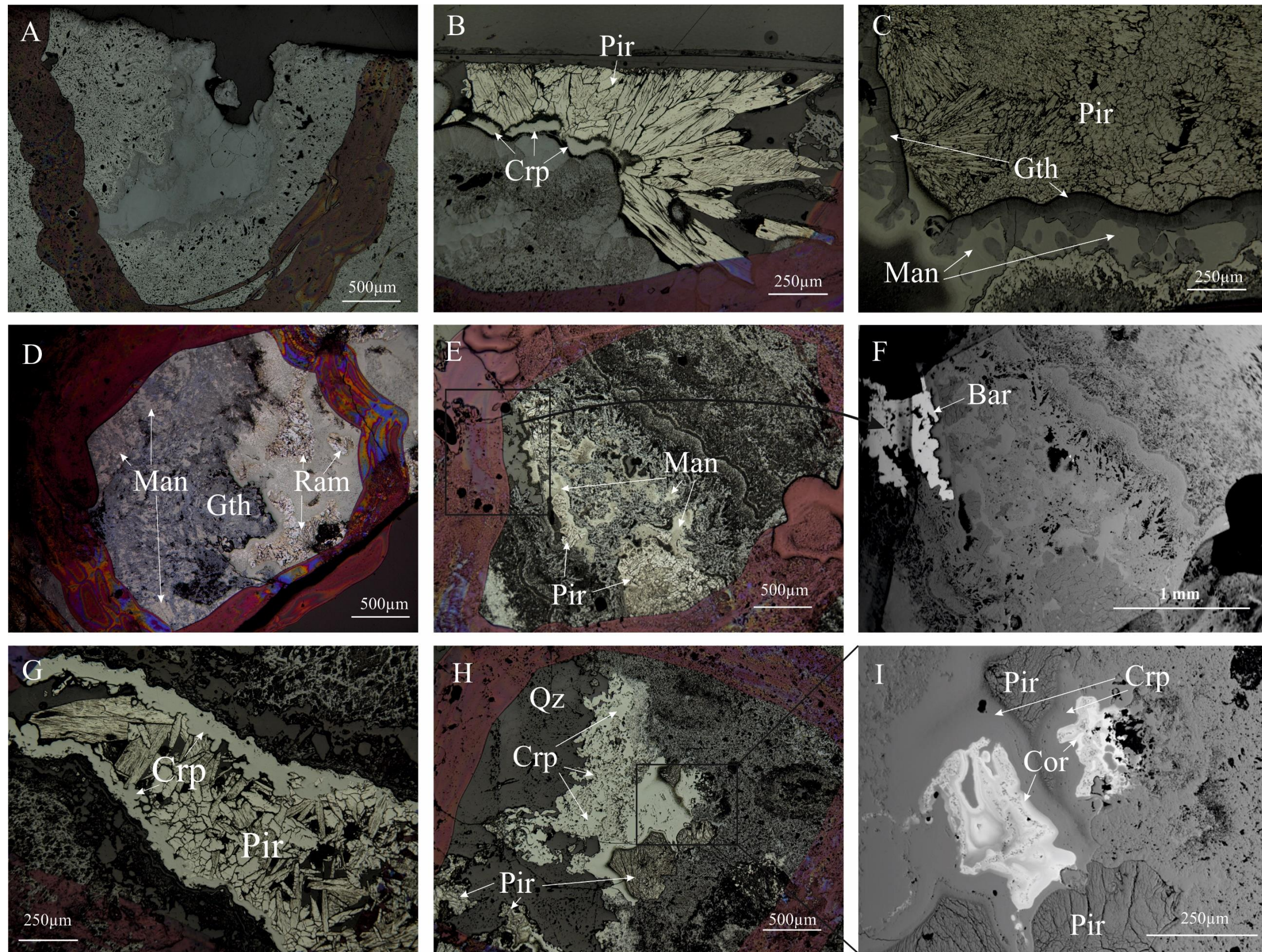


Figura 6.4 – A-Goethite maciça, no centro, a ser substituída por goethite com textura convoluta; B-Cavidade, entre goethite botrioidal, preenchida por pirolusite acicular com distribuição radial e criptomelano; C-Cavidade, entre goethite botrioidal, preenchida por pirolusite acicular com crescimento radial. Observam-se intercrescimentos entre a goethite botrioidal e as fases manganíferas; D-Cavidade, entre goethite maciça, preenchida por ramsdellite, que se encontra a ser substituída por criptomelano (lado direito da imagem). Observa-se que a goethite maciça se encontra corroída, estando os vazios preenchidos por hidróxidos de manganês (lado esquerdo da imagem); E-Cavidade preenchida por pirolusite que se encontra quase totalmente substituída por manganomelano. Observa-se, no interior do retângulo preto, barite anédrica; F-Imagem de elétrons retrodifundidos que coloca em evidência o cristal de barite anédrica; G-Veio, que corta o minério do tipo II, constituído por pirolusite que se encontra a ser substituído, da periferia para o centro, por criptomelano; H-Cavidade, entre goethite maciça e quartzo, preenchida por pirolusite, criptomelano e coronadite; I-Imagem de elétrons retrodifundidos que coloca em evidência a presença de coronadite, que ocorre intimamente associada ao criptomelano. Pir – Pirolusite; Crp – Criptomelano; Gth – Goethite; Man – Manganomelano; Qz – Quartzo; Cor – Coronadite.

7 Química Mineral

Neste capítulo pretende-se expor o estudo de química de mineral realizado com base em dados analíticos obtidos por microsonda eletrónica. Este estudo detalhado concorre para a caracterização sistemática das diversas fases minerais que constituem os diferentes tipos de minério no sector de Toca do Mocho. A utilização da microsonda eletrónica foi especialmente relevante para a identificação de várias fases minerais manganésíferas de difícil reconhecimento em microscopia de luz refletida, devido às suas características similares. As condições analíticas e os padrões elementares utilizados na microsonda eletrónica para cada fase mineral encontram-se no anexo 4 – tabelas 12.4, 12.5 e 12.6.

Inferiu-se que, no sector de Toca do Mocho, a variabilidade mineral é reduzida, tendo sido identificadas nove fases minerais, em dez lâminas delgadas polidas e uma superfície polida. O estudo de química mineral incidiu fundamentalmente sobre as fases minerais de Fe e Mn. As fases ferríferas são compostas por hematite e goethite, sendo esta última o mineral predominante no setor da Toca do Mocho. As fases manganésíferas maioritárias são a pirolusite e os minerais do grupo da coronadite, nomeadamente, o criptomelano e a coronadite. Foi igualmente identificado manganomelano (*s.l.*, Strunz, 1970; Ramdohr, 1975; Strunz, 1978; Rösler, 1984; Baumann & Leeder, 1991; Gutzmer & Beukes, 1997), mas em menores proporções. Acresce ainda a presença de barite e galena, cuja escassez e/ou reduzidas dimensões no conjunto de amostras não permitiu a realização de um estudo detalhado de ambos os minerais.

7.1 Óxidos e Hidróxidos de Ferro

7.1.1 Hematite

A hematite é a um óxido de ferro, de fórmula ideal Fe_2O_3 , sendo comum ocorrer a substituição parcial do Fe por Al, Cr, Mn, Rh, Ga, In, Nd, Ni, Cu, Ge, P, Sn, Si e/ou Ti (Vandenberghe *et al.*, 1986; Cornell & Giavanoli, 1988; Cornell *et al.*, 1992; Deer *et al.*, 1992; Kadori *et al.*, 1998; Cornell & Schwertmann, 2003).

Como anteriormente referido, a hematite foi identificada, predominantemente, no minério do tipo I-A, tendo sido realizadas 15 análises pontuais na matriz hematítica da amostra TM 16I (figura 6.1 – A). No minério do tipo II, foram apenas efetuadas 4 análises em secções de hematite. Os cálculos da fórmula estrutural da hematite foram realizados numa base de três oxigénios (Deer *et al.*, 1992), estando representados os respetivos resultados no anexo 6 – tabela 12.10.

Como é possível observar na tabela 7.1, a matriz hematítica, presente no minério do tipo I-A, é praticamente pura, apresentando um valor médio de 99.06 wt % de Fe_2O_3 . Relativamente aos elementos menores, verifica-se a presença de Mn_2O_3 ($\bar{X}_{\text{Mn}_2\text{O}_3} = 0.32 \text{ wt } \%$), MgO ($\bar{X}_{\text{MgO}} = 0.29 \text{ wt } \%$), SiO_2 ($\bar{X}_{\text{SiO}_2} = 0.18 \text{ wt } \%$), CoO ($\bar{X}_{\text{CoO}} = 0.10 \text{ wt } \%$), PbO ($\bar{X}_{\text{PbO}} = 0.09 \text{ wt } \%$) e ZnO ($\bar{X}_{\text{ZnO}} = 0.03 \text{ wt } \%$), sendo estes os principais elementos que substituem o Fe na estrutura da hematite, como evidenciado pela correlação negativa observada no diagrama Fe vs (Mn + Si + Pb + Mg + Zn) (figura 7.1). A hematite analisada no minério do tipo I – A é caracterizada por composição média: $\text{Fe}_{1.974}\text{Mn}_{0.006}\text{Si}_{0.005}\text{Mg}_{0.011}\text{Co}_{0.002}\text{Pb}_{0.001}\text{Zn}_{0.001}\text{O}_3$.

A hematite presente no minério do tipo II é caracterizada por cristais anédricos de reduzida dimensão que representam, provavelmente, relíquias da hematite presente no minério do tipo I. Esta hematite, com base nos totais analíticos obtidos (entre 96.61 wt % e 98.26 wt %), evidencia sinais de hidratação, representando provavelmente uma fase de transição entre hematite e goethite. A hematite (associada ao minério do tipo II) incorpora igualmente teores significativos de Mn_2O_3 (v. m. 1.08 wt %) e SiO_2 (v. m. 1.18 wt %). Em oposição, esta hematite não incorpora MgO , verificando-se, no entanto, teores comparativamente mais elevados de PbO (v. m. 2.31 wt %) e ZnO (v. m. 0.23 wt %).

Tabela 7.1 - Estatística dos dados de microsonda eletrônica obtidos para a hematite no minério do tipo I-A, em wt % (n=15). Os valores de NiO, CuO, TiO₂, Cr₂O₃, WO₃, Ag₂O e ZrO₂ encontram-se abaixo do limite de detecção (cf. anexo 5 – tabela 12.7).

Óxidos wt%	Minério do tipo I-A (n=15)					Minério do tipo II (n=4)				
	Min.	Máx.	Méd.	Med.	D.P.	Min.	Máx.	Méd.	Med.	D.P.
Fe ₂ O ₃	96.54	100.32	99.06	99.35	1.12	90.91	95.44	92.12	91.07	1.91
Mn ₂ O ₃	0.00	1.85	0.32	0.06	0.49	0.83	1.08	0.93	0.91	0.09
SiO ₂	0.03	0.34	0.18	0.20	0.11	0.56	1.18	0.99	1.11	0.25
MgO	0.00	1.40	0.29	0.02	0.41	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01
PbO	0.00	0.23	0.09	0.07	0.07	0.86	2.31	1.86	2.14	0.59
BaO	0.00	0.09	0.03	0.03	0.03	0.00	0.11	0.05	0.04	0.04
CaO	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.04	0.02	0.02	0.01
ZnO	0.00	0.14	0.03	0.00	0.04	0.00	0.23	0.16	0.21	0.09
CoO	0.03	0.15	0.10	0.10	0.03	0.06	0.09	0.08	0.08	0.01
Na ₂ O	0.00	0.04	0.01	0.01	0.01	0.03	0.04	0.03	0.03	0.00
K ₂ O	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01
SnO ₂	0.00	0.06	0.02	0.01	0.02	0.00	0.04	0.01	0.00	0.02
P ₂ O ₅	0.00	0.05	0.01	0.00	0.02	0.01	0.37	0.26	0.34	0.15
Ta ₂ O ₅	0.00	0.36	0.05	0.01	0.09	0.00	0.13	0.04	0.01	0.05
SO ₃	0.00	0.04	0.01	0.01	0.01	0.26	0.41	0.34	0.34	0.06
V ₂ O ₃	0.00	0.06	0.01	0.00	0.01	0.00	0.04	0.02	0.01	0.01
As ₂ O ₅	0.00	0.06	0.02	0.02	0.02	0.00	0.03	0.01	0.00	0.01
Al ₂ O ₃	0.00	0.03	0.01	0.00	0.01	0.01	0.11	0.08	0.10	0.04
Nb ₂ O ₅	0.00	0.19	0.10	0.11	0.05	0.03	0.22	0.14	0.14	0.07

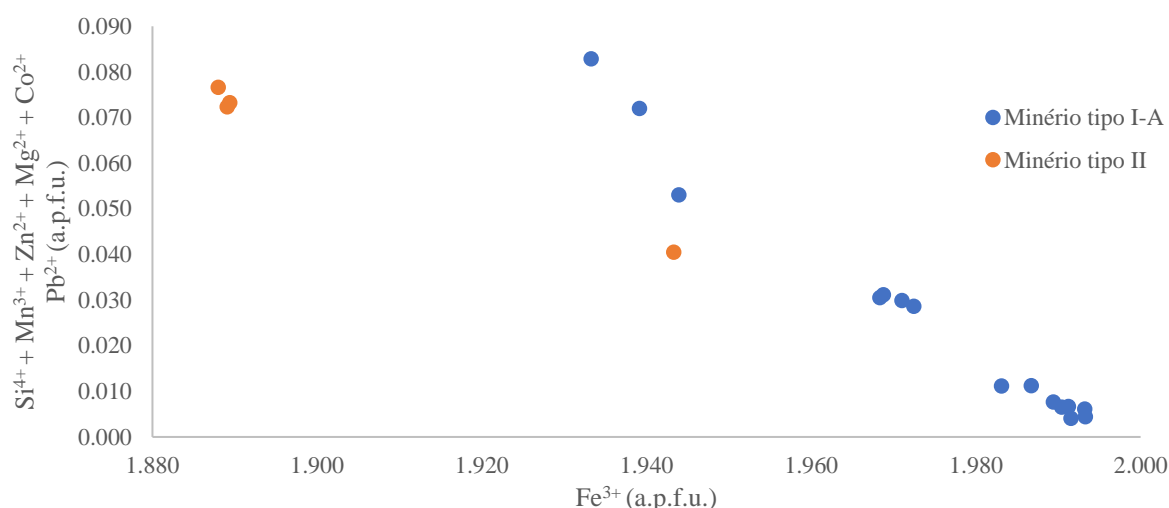


Figura 7.1 – Correlação entre os principais elementos químicos (Fe, Si, Mn, Mg, Pb, Co e Zn) presentes na hematite.

7.1.2 Goethite

A goethite é um hidróxido de ferro e apresenta como fórmula ideal αFeOOH . É bastante comum esta fase mineral conter diversas impurezas, sendo as mais frequentes Al, Mn, Ca e Si. A goethite pode também incluir algum Ni, Zn, Cd, Cr, Ga, V, Co, Sc, Pb e Ge (Cornell, 1991; Deer *et al.*, 1992; Cornell & Schwertmann, 2003; Alvarez *et al.*, 2007), ainda que em menores proporções.

Como anteriormente referido, a goethite é a fase mineral preponderante no sector de Toca do Mocho, sendo caracterizada pela ocorrência de múltiplas morfologias (Gomes, 1957; Cotelo Neiva, 1949; ver Caracterização Mineralógica e Petrográfica). O estudo composicional da goethite baseou-se num total de 218 análises pontuais, distribuídas em 8 amostras (minério do tipo I-A – TM 16; minério do tipo I-B – TM 6; minério do tipo II – TM 9XI, TM 14, TM 15I, TM 15II, TM 15VII). Os cálculos da fórmula

estrutural deste mineral foram realizados numa base de 1.5 oxigénios, encontrando-se os respetivos resultados no anexo 6 – tabela 12.11.

A goethite do minério do tipo I-A apresenta composição homogénea (tabela 7.2), sendo caracterizada por um valor médio de 87.30 wt % de Fe₂O₃. Comparativamente às outras tipologias de minério, a goethite associada ao minério do tipo I-A exibe menores conteúdos de Mn₂O₃ ($\bar{X}_{Mn2O3} = 0.06$ wt %) e SiO₂ ($\bar{X}_{SiO2} = 0.62$ wt %) (figura 7.2). Ao invés, exibe valores médios mais elevados de PbO ($\bar{X}_{PbO} = 0.23$ wt %) e principalmente de P₂O₅ ($\bar{X}_{P2O5} = 1.19$ wt %). A presença de fósforo na estrutura da goethite deverá relacionar-se com fenómenos de adsorção (cf. Mookherjee, 1961, Acharya *et al.*, 1990 e Acharya *et al.*, 1997).

As goethites associadas ao minério do tipo I-B exibem teores de Fe₂O₃ entre 78.99 – 88.17 wt %, de Mn₂O₃ entre 0.37 – 6.27 wt % e SiO₂ entre 1.37 – 4.60 wt %. A presença de SiO₂, segundo Deer *et al.* (1963), deve-se, provavelmente, a misturas ou impurezas. De forma geral, exibem baixos conteúdos em elementos menores (tabela 7.2), podendo, por vezes, apresentar concentrações significativas de ZnO (v. m. 0.38 wt %), CuO (v. m. 0.26 wt %), CoO (v. m. 0.17 wt %), Al₂O₃ (v. m. 0.43 wt %) e P₂O₅ (v. m. 0.55 wt %). No minério do tipo II, as goethites exibem valores de mediana de 83.85 wt % de Fe₂O₃, 1.89 wt % de Mn₂O₃ e 1.94 wt % de SiO₂. As goethites associadas a este tipo de minério apresentam igualmente baixas concentrações de elementos menores (tabela 7.2), apresentando, por vezes, conteúdos significativos de PbO (v. m. 1.17 wt %), ZnO (v. m. 1.18 wt %), CoO (v. m. 0.17 wt %) CuO (v. m. 0.24 wt %), MgO (v. m. 0.51 wt %), Al₂O₃ (v. m 2.00 wt %) e P₂O₅ (v. m. 0.87 wt %).

O diagrama triangular Fe – Mn*10 – Si*10 (figura 7.2) coloca em evidência a covariação dos elementos maiores presentes na estrutura da goethite. De forma geral, verifica-se a homogeneidade composicional da goethite associada ao minério do tipo I-A e, em contrapartida, a maior incorporação de Mn e/ou Si na estrutura das goethites associadas aos minérios do tipo I-B e tipo II. É importante salientar, que certos valores de Mn mais elevados (*e.g.* 9.93 wt %), podem representar misturas ou contaminações dos minerais manganésíferos que se encontram intimamente associados com a goethite.

Tabela 7.2 - Estatística dos dados obtidos por microsonda eletrónica para a goethite, em wt %. Os valores de TiO₂, SnO₂, Cr₂O₃, Bi₂O₃, WO₃, Au₂O, Ag₂O e ZrO₂ encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.7).

Óxidos wt%	Minério do tipo I-A (n=8)					Minério do tipo I-B (n=67)					Minério do tipo II (n=143)				
	Mín.	Máx.	Méd.	Med.	D. P.	Mín.	Máx.	Méd.	Med.	D. P.	Mín.	Máx.	Méd.	Med.	D. P.
Fe ₂ O ₃	85.64	87.90	87.30	87.58	0.67	78.99	88.17	84.62	85.41	1.65	74.83	94.94	84.12	83.85	4.26
Mn ₂ O ₃	0.00	0.11	0.06	0.07	0.04	0.37	6.27	1.51	0.79	1.21	0.11	9.93	2.61	1.89	2.37
SiO ₂	0.49	0.84	0.62	0.59	0.11	1.37	4.60	3.01	2.96	0.49	0.85	5.19	2.39	1.94	1.14
BaO	0.00	0.08	0.02	0.00	0.03	0.00	0.15	0.03	0.03	0.03	0.00	0.29	0.04	0.03	0.05
PbO	0.14	0.33	0.23	0.22	0.05	0.00	0.15	0.04	0.04	0.03	0.00	1.17	0.14	0.10	0.18
ZnO	0.27	0.52	0.40	0.39	0.08	0.00	0.38	0.09	0.06	0.09	0.00	1.18	0.43	0.36	0.31
NiO	0.00	0.04	0.01	0.00	0.02	0.00	0.07	0.00	0.00	0.01	0.00	0.05	0.01	0.00	0.01
CuO	0.00	0.04	0.01	0.00	0.02	0.00	0.26	0.05	0.04	0.04	0.00	0.24	0.06	0.05	0.05
CoO	0.05	0.14	0.09	0.08	0.02	0.00	0.17	0.08	0.08	0.03	0.00	0.17	0.08	0.09	0.03
MgO	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.07	0.02	0.02	0.02	0.00	0.51	0.09	0.06	0.10
CaO	0.00	0.04	0.02	0.01	0.02	0.00	0.08	0.02	0.02	0.01	0.00	0.07	0.02	0.02	0.01
K ₂ O	0.00	0.03	0.01	0.01	0.01	0.00	0.06	0.01	0.00	0.01	0.00	0.08	0.01	0.00	0.01
Na ₂ O	0.00	0.06	0.02	0.02	0.02	0.00	0.06	0.01	0.00	0.01	0.00	0.42	0.08	0.07	0.07
Al ₂ O ₃	0.00	0.07	0.03	0.01	0.02	0.00	0.43	0.08	0.06	0.06	0.01	2.00	0.39	0.33	0.34
V ₂ O ₃	0.00	0.03	0.01	0.00	0.01	0.00	0.06	0.01	0.00	0.01	0.00	0.05	0.01	0.00	0.01
P ₂ O ₅	0.90	1.93	1.19	1.13	0.31	0.00	0.55	0.18	0.16	0.08	0.00	0.87	0.15	0.08	0.16
Nb ₂ O ₅	0.05	0.18	0.14	0.15	0.04	0.03	0.21	0.12	0.13	0.03	0.02	0.23	0.12	0.12	0.05
Ta ₂ O ₅	0.00	0.33	0.10	0.08	0.10	0.00	0.24	0.04	0.00	0.06	0.00	0.35	0.04	0.00	0.07
As ₂ O ₅	0.00	0.04	0.01	0.01	0.01	0.00	0.10	0.02	0.00	0.03	0.00	0.12	0.02	0.01	0.03
SO ₃	0.00	0.04	0.02	0.01	0.01	0.00	0.10	0.03	0.02	0.02	0.02	0.36	0.18	0.18	0.09

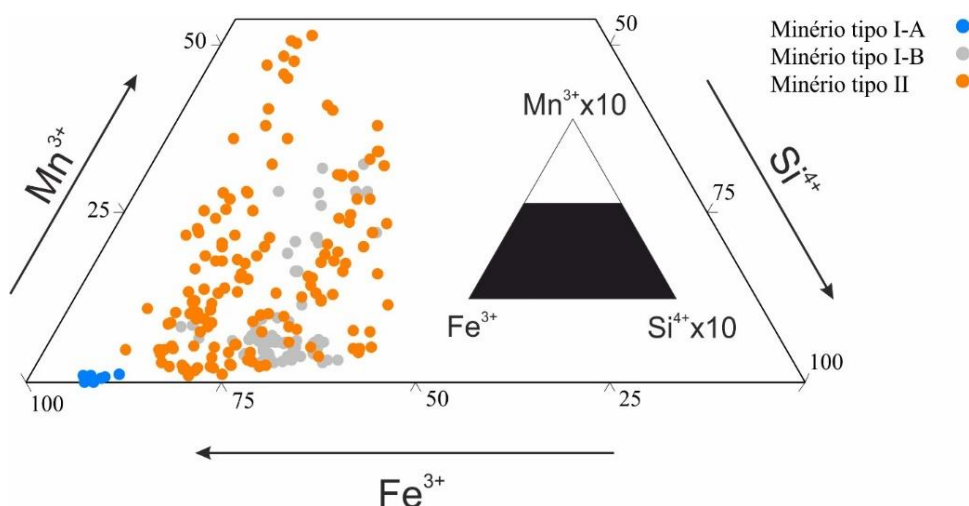


Figura 7.2 – Diagrama Fe – Mn*10 – Si*10 para as goethites estudadas.

Como é possível observar no gráfico da figura 7.3, a correlação negativa no gráfico Fe vs Mn + Si + Al + Pb + Zn + Co evidencia que estes elementos substituem parcialmente o Fe. Verifica-se, tal como mencionado anteriormente, que as goethites são caracterizadas por apresentar grande heterogeneidade composicional, exceto no minério do tipo I-A.

Com base no estudo de química mineral concluiu-se que a goethites que ocorrem no sector de Toca do Mocho apresentam como composição média:

- Minério do tipo I-A – $Fe_{0.955}Si_{0.009}Mn_{0.001}Pb_{0.001}Zn_{0.004}O(OH)$
- Minério do tipo I-B – $Fe_{0.916}Si_{0.043}Mn_{0.016}Al_{0.001}Zn_{0.001}O(OH)$
- Minério do tipo II – $Fe_{0.904}Si_{0.034}Mn_{0.028}Al_{0.007}Pb_{0.001}Zn_{0.005}O(OH)$

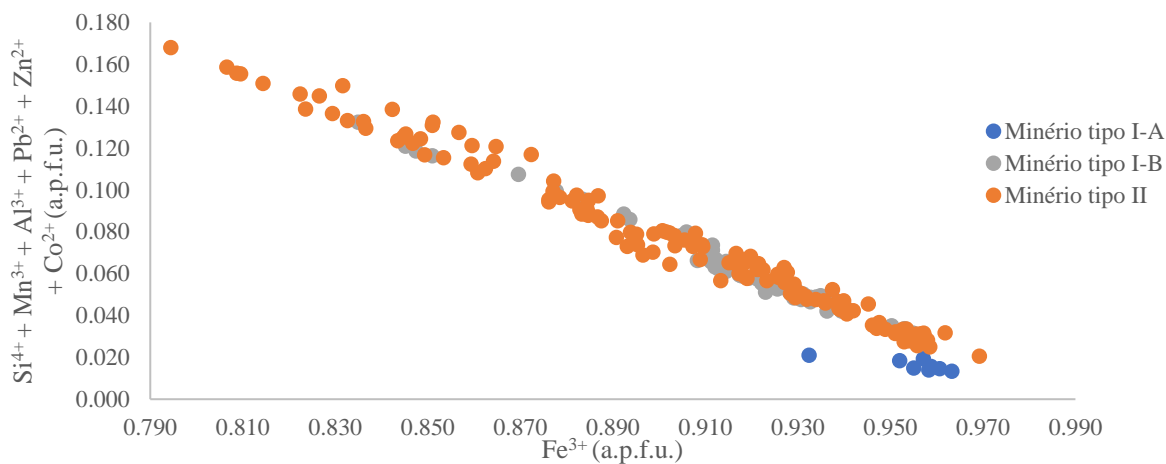


Figura 7.3 – Correlação entre os principais elementos químicos (Fe, Mn, Si, Zn, Co, Pb e Al) presentes na goethite.

7.2 Óxidos de Manganês

7.2.1 Pirolusite

A pirolusite tem como fórmula ideal MnO_2 (e. g. Deer *et al.*, 1992; Kohler & Libowitzky, 1997), e é uma das fases de manganês mais comum no sector de Toca do Mocho. A pirolusite foi analisada em 6 amostras (minério do tipo I-B – TM 6I, TM 6II; minério do tipo II – TM 9XI, TM14, TM 15I e TM 15II), tendo sido realizadas 217 análises pontuais. Os cálculos da fórmula estrutural deste mineral foram realizados numa base de 2 oxigénios (Deer *et al.*, 1992; Acharya *et al.*, 1997), encontrando-se os

respetivos resultados no anexo 6 – tabela 12.12. Os totais analíticos entre 97 e 98 wt %, segundo Frenzel (1980), podem ser explicados pela presença de água na pirolusite através de processos de absorção.

De forma geral as pirolusites associadas aos minérios do tipo I-B e do tipo II exibem composição química similar (tabela 7.3 e figura 7.4). A pirolusite é caracterizada por variações de MnO_2 , no minério do tipo I-B entre 96.10 – 100.22 wt % e no minério do tipo II entre 96.10 – 99.84 wt %. Como anteriormente referido, a pirolusite nos dois tipos de minério apresenta composição química praticamente idêntica, verificando-se, globalmente, teores semelhantes de Fe_2O_3 , BaO, PbO, Na_2O e K_2O (valores de mediana). No entanto, como se pode observar na tabela 7.3, no minério do tipo I-B, a pirolusite apresenta conteúdos ligeiramente superiores de SiO_2 ($\bar{X}_{SiO_2} = 0.34$ wt %) e CuO ($\bar{X}_{CuO} = 0.09$ wt %), enquanto no minério do tipo II, a pirolusite é caracterizada por valores mais elevados de ZnO ($\bar{X}_{ZnO} = 0.13$ wt %).

Tabela 7.3 - Estatística dos dados obtidos de microsonda eletrónica para a pirolusite, em wt %. Os valores de SnO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Au_2O , Ag_2O e ZrO_2 encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.7).

Óxido wt%	Minério tipo I-B (n=38)					Minério tipo II (n=131)				
	Mín.	Máx.	Méd	Med	D.P.	Mín.	Máx.	Méd	Med	D.P.
MnO ₂	96.10	100.22	98.31	98.45	1.11	96.10	99.84	98.06	98.19	0.93
Fe ₂ O ₃	0.15	1.69	0.61	0.41	0.48	0.19	1.64	0.48	0.35	0.32
NiO	0.00	0.06	0.01	0.00	0.02	0.00	0.06	0.01	0.00	0.02
K ₂ O	0.00	0.64	0.12	0.01	0.16	0.00	0.36	0.05	0.00	0.09
BaO	0.00	0.81	0.20	0.10	0.22	0.00	0.55	0.15	0.12	0.12
PbO	0.00	0.10	0.02	0.00	0.03	0.00	0.58	0.12	0.09	0.11
Na ₂ O	0.00	0.07	0.02	0.02	0.02	0.00	0.31	0.06	0.06	0.04
ZnO	0.00	0.41	0.12	0.08	0.12	0.00	0.80	0.27	0.13	0.27
CuO	0.00	0.58	0.17	0.09	0.18	0.00	0.35	0.06	0.05	0.04
CoO	0.00	0.05	0.01	0.00	0.02	0.00	0.09	0.01	0.00	0.02
MgO	0.00	0.05	0.01	0.01	0.01	0.00	0.07	0.02	0.01	0.01
CaO	0.03	0.12	0.07	0.07	0.02	0.00	0.35	0.12	0.13	0.07
Al ₂ O ₃	0.00	0.21	0.04	0.03	0.05	0.02	0.69	0.14	0.13	0.10
Bi ₂ O ₃	0.00	0.14	0.04	0.02	0.04	0.00	0.14	0.02	0.00	0.03
V ₂ O ₃	0.00	0.04	0.01	0.00	0.01	0.00	0.04	0.01	0.00	0.01
P ₂ O ₅	0.00	0.06	0.01	0.00	0.02	0.00	0.45	0.04	0.01	0.07
Ta ₂ O ₅	0.00	0.17	0.04	0.00	0.05	0.00	0.38	0.04	0.00	0.06
As ₂ O ₅	0.00	0.05	0.01	0.00	0.01	0.00	0.07	0.01	0.01	0.02
SiO ₂	0.10	1.51	0.38	0.34	0.28	0.02	0.73	0.28	0.25	0.17
WO ₃	0.00	0.32	0.05	0.00	0.08	0.00	0.43	0.04	0.00	0.07
SO ₃	0.00	0.05	0.01	0.01	0.02	0.00	0.12	0.03	0.03	0.02

O gráfico Mn vs (Si + Fe + Al + Pb + Ba + Zn + Cu + Na + K) (figura 7.4), coloca em evidência a similaridade composicional das pirolusites associadas ao minério do tipo I-B e do tipo II do sector de Toca do Mocho. Com base na correlação negativa observada neste gráfico, é igualmente evidenciado que os elementos (Si, Fe, Al, Pb, Ba, Zn, Cu, Na, K) substituem o Mn presente na pirolusite. Por vezes, as elevadas concentrações de Fe, Na e K, podem resultar de misturas de pirolusite, goethite e minerais do grupo da coronadite.

Com base nas análises obtidas, verifica-se que a pirolusite apresenta composição média:

- Minério do tipo I-B: $Mn_{0.984}Si_{0.006}Fe_{0.007}Al_{0.001}Zn_{0.001}Cu_{0.002}K_{0.002}Na_{0.001}O_2$
- Minério do tipo II: $Mn_{0.984}Si_{0.004}Fe_{0.006}Al_{0.002}Zn_{0.003}Cu_{0.001}K_{0.001}Na_{0.002}O_2$

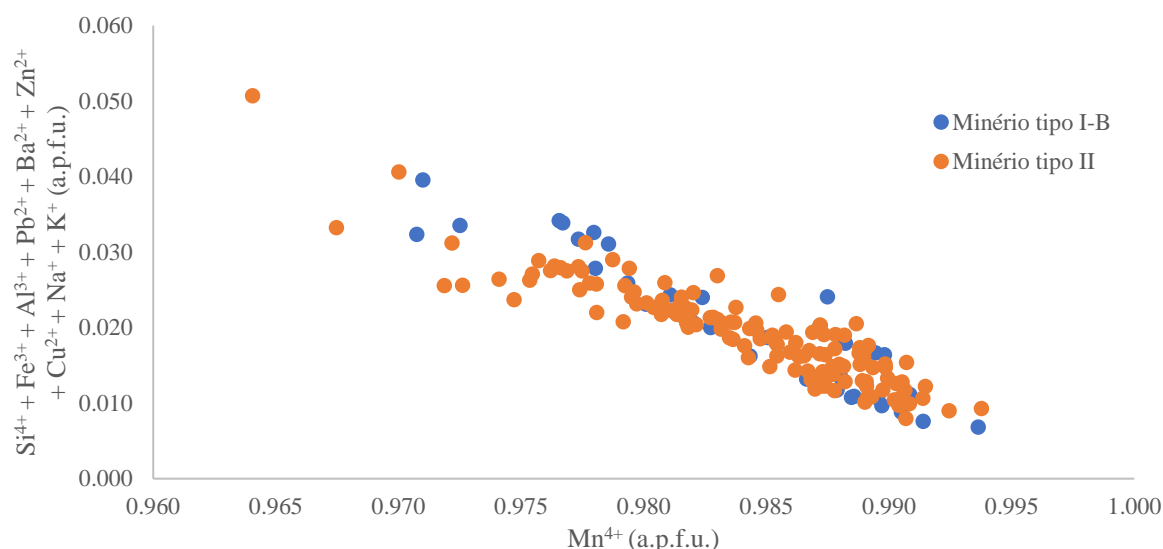


Figura 7.4 – Correlação entre os principais elementos químicos (Mn, Si, Fe, Al, Pb, Ba, Zn, Cu, Na, K) presentes na pirolusite..

7.2.2 Ramsdellite

A ramsdellite é um óxido de manganês, com fórmula ideal MnO_2 , sendo, segundo Fleischer *et al.* (1962) e Post (1999), considerada dimorfo ortorrômbico da pirolusite, resultando da inversão estrutural da mesma. Segundo Post (1999), a ramsdellite é um mineral relativamente comum, estando frequentemente associado a depósitos hidrotermais de baixa temperatura.

Esta fase mineral apenas foi analisada na amostra TM 14I (minério do tipo II), onde foram realizadas 13 análises pontuais. Os cálculos da fórmula estrutural deste mineral foram realizados numa base de 2 oxigénios (Deer *et al.*, 1992), encontrando-se os respetivos resultados no anexo 6 – tabela 12.13.

Ressalta da tabela 7.4, que o valor de MnO_2 varia entre 96.07 wt % – 99.73 wt %. Globalmente, as ramsdellites analisadas exibem composição química próxima do ideal, ainda que pontualmente se registem valores significativos em Fe_2O_3 ($\bar{X}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0.53 \text{ wt } \%$), SiO_2 ($\bar{X}_{\text{SiO}_2} = 0.16 \text{ wt } \%$), Al_2O_3 ($\bar{X}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.31 \text{ wt } \%$), BaO ($\bar{X}_{\text{BaO}} = 0.42 \text{ wt } \%$), PbO ($\bar{X}_{\text{PbO}} = 0.13 \text{ wt } \%$), K_2O ($\bar{X}_{\text{K}_2\text{O}} = 0.26 \text{ wt } \%$), Na_2O ($\bar{X}_{\text{Na}_2\text{O}} = 0.12 \text{ wt } \%$).

Tabela 7.4 – Estatística dos dados obtidos em microsonda eletrônica para a ramsdellite, em wt % (n=13). Os valores de SnO₂, TiO₂, Cr₂O₃, Au₂O, Ag₂O e ZrO₂ encontram-se abaixo do limite de detecção (cf. anexo 5 – tabela 12.7).

Óxido wt%	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio padrão
MnO ₂	96.07	99.73	98.63	99.11	1.12
Fe ₂ O ₃	0.28	1.17	0.53	0.44	0.28
NiO	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01
K ₂ O	0.11	0.66	0.26	0.24	0.15
BaO	0.19	0.95	0.42	0.30	0.23
PbO	0.00	0.31	0.13	0.10	0.10
Na ₂ O	0.04	0.24	0.12	0.10	0.06
ZnO	0.00	0.07	0.03	0.04	0.03
CuO	0.01	0.11	0.06	0.04	0.03
CoO	0.00	0.05	0.01	0.00	0.02
MgO	0.00	0.08	0.03	0.03	0.02
CaO	0.00	0.06	0.03	0.04	0.02
Al ₂ O ₃	0.15	0.62	0.31	0.25	0.14
Bi ₂ O ₃	0.00	0.12	0.04	0.04	0.04
V ₂ O ₃	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
P ₂ O ₅	0.00	0.04	0.01	0.00	0.01
Ta ₂ O ₅	0.00	0.23	0.08	0.00	0.09
As ₂ O ₅	0.00	0.05	0.01	0.00	0.02
SiO ₂	0.10	0.35	0.16	0.14	0.08
WO ₃	0.00	0.31	0.06	0.00	0.11
SO ₃	0.02	0.15	0.07	0.06	0.04

A correlação negativa que se observa no diagrama Mn vs (Fe + Si + Al + Ba + Pb + K + Na) (figura 7.5), evidencia que o manganês na estrutura da ramsdellite se encontra a ser substituído por estes elementos. Este gráfico distingue dois conjuntos deste mineral, verificando-se um conjunto que apresenta composição química próxima do ideal, caracterizada por valor médio de 0.987 a.p.f.u. de Mn⁴⁺ e valor médio de 0.018 a.p.f.u. para o somatório de Fe, Si, Al, Ba, Pb, K e Na. O outro conjunto é constituído por quatro análises caracterizadas por ligeiro enriquecimento, predominante, em Fe, Si, Na e K. A ramsdellite analisada no minério do tipo II apresenta composição média: $Mn_{0.983}Si_{0.002}Fe_{0.006}Al_{0.005}Ba_{0.002}K_{0.005}O_2$.

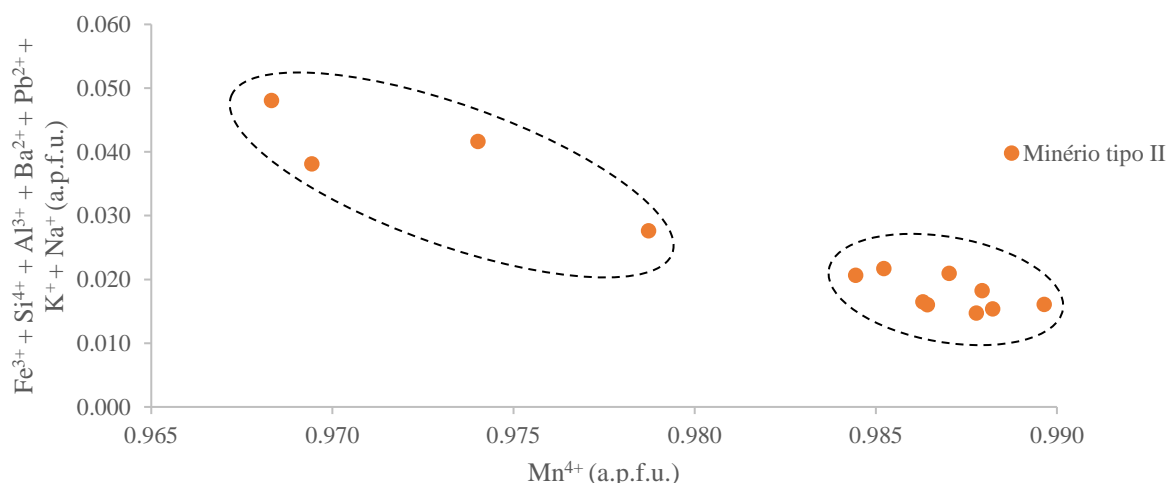


Figura 7.5 – Correlação entre os principais elementos químicos (Mn, Fe, Si, Al, Ba, Pb, K, Na) presentes na ramsdellite.

7.2.3 Supergrupo da Holandite

Nas últimas décadas, os óxidos e hidróxidos de manganês portadores de Ba, K, Na, Pb e Zn foram alvo de inúmeros trabalhos de caracterização mineralógica (e.g. Hewett & Fleischer, 1960; Hewett, 1964; 1971; Nambu & Tanida 1967; Strunz, 1970; Ramdohr, 1975; Strunz, 1978; Post *et al.*, 1982; Rösler, 1984; Nicholson, 1986; Ostwald, 1988; Ostwald & England, 1989; Post & Appleman, 1988; Post & Bish, 1989; Post 1999; Biagioni *et al.*, 2013, 2014).

Recentemente Biagioni *et al.* (2013), classificaram o supergrupo da holandite em dois grupos, em função do catião tetravalente dominante nas posições octaédricas, nomeadamente o grupo da coronadite quando o catião dominante é o Mn; e o grupo da priderite quando o catião dominante é o Ti. Estruturalmente, os minerais pertencentes a estes grupos, apresentam paredes octaédricas, interligadas entre si, formando um túnel. Esta estrutura hospeda catiões mono e divalentes, e moléculas de água. De forma geral, a fórmula geral dos minerais constituintes deste supergrupo pode ser definida como $A^{2+}[M_6^{4+}M_2^{3+}]O_{16}$ (mais raramente, $A^{2+}[M_7^{4+}M^{2+}]O_{16}$ ou $A^+[M_7^{4+}M^{3+}]O_{16}$ (mais raramente, $A^+[M_{7.5}^{4+}M_{0.5}^{2+}]O_{16}$), onde $A^{2+} = \text{Pb, Ba, Sr}$; $A^+ = \text{K, Na}$; $M^{4+} = \text{Mn, Ti}$; $M^{3+} = \text{Mn, Fe, Cr, V}$; $M^{2+} = \text{Fe}$ (Biagioni *et al.*, 2013).

A exposição dos resultados obtidos foi realizada com base no trabalho de Post (1999), onde este autor propõe a fórmula $R_{0.8-1.5}(Mn^{4+}, Mn^{3+})_8O_{16}$ ($R = \text{Ba, Pb, K ou Na}$) para o supergrupo da holandite.

Para o conjunto de análises efetuadas deste supergrupo mineralógico, os cálculos de fórmulas estruturais foram, inicialmente, feitos numa base de 9 catiões. Posteriormente, a partição do Mn foi realizada a partir do balanço de cargas, numa base de 32 cargas positivas, estando os respetivos resultados no anexo 6 – tabelas 12.14, 12.15 e 12.16.

7.2.3.1 Grupo da coronadite

Este grupo, segundo Biagioni *et al.*, 2013, é composto por um conjunto de minerais, cujos nomes são dados consoante o elemento predominante nos túneis, podendo estes ser preenchidos por Pb, Ba, K, Na e Sr, nomeando os minerais de coronadite, holandite, criptomelano, manjiroíte e estronciomelano, respetivamente. Quando os túneis não apresenta um elemento dominante (K~Ba~Pb~Na), o mineral denomina-se de manganomelano (*s.l.* Strunz, 1970; Ramdohr, 1975; Strunz, 1978; Rösler, 1984; Baumann & Leeder, 1991; Gutzmer & Beukes, 1997).

7.2.3.1.1 Coronadite

A coronadite apresenta como fórmula ideal $Pb_x^{2+}(Mn^{4+}, Mn^{3+})_8O_{16}$ (Post & Bish, 1989; Post, 1999; Biagioni *et al.*, 2013), e ocorre, frequentemente, associada a mineralizações com origem supergénica (Hewett, 1971). É comum ocorrerem substituições na estrutura da coronadite, sendo comum a substituição parcial de Pb por K, Na e Ba, e a substituição de Mn^{4+} , na posição octaédrica, por Mn^{3+} , Fe^{3+} e Al^{3+} (Post, 1999; Biagioni *et al.*, 2013).

Como anteriormente referido, a coronadite apenas foi identificada no minério do tipo II, nomeadamente, nas amostras TM 9XI, TM 15II e TM 15 VII, tendo sido realizado um total de 52 análises pontuais, encontrando-se os resultados no anexo 6 – tabela 12.14. Os dados analíticos no decurso deste trabalho permitem subdividir a população de coronadite em dois grupos: tipo I, com composição média próxima do ideal e tipo II, marcada por um afastamento da composição ideal. Neste último regista-se a substituição do Pb por Ba, K e Na.

De forma geral, como se verifica na tabela 7.5, as coronadites I, praticamente puras, são caracterizadas por valores de mediana de 58.77 wt% de MnO_2 , 11.88 wt% de Mn_2O_3 e 23.79 wt% de PbO. Estas apresentam, igualmente, teores reduzidos de Fe_2O_3 ($\tilde{X}_{Fe_2O_3} = 0.79 \text{ wt } \%$), Al_2O_3 ($\tilde{X}_{Al_2O_3} = 0.54 \text{ wt } \%$), ZnO ($\tilde{X}_{ZnO} = 0.08 \text{ wt } \%$), BaO ($\tilde{X}_{BaO} = 0.78 \text{ wt } \%$), K_2O ($\tilde{X}_{K_2O} = 0.14 \text{ wt } \%$) e Na_2O ($\tilde{X}_{Na_2O} = 0.08 \text{ wt } \%$).

As coronadites II, são caracterizadas por valores de mediana de 62.47 wt% de MnO₂, 19.35 wt% de Mn₂O₃ e de 11.69 wt % de PbO. Comparativamente às coronadites anteriormente descritas, estas apresentam valores de mediana superiores de Fe₂O₃ ($\bar{X}_{Fe_2O_3} = 1.39$ wt %), Al₂O₃ ($\bar{X}_{Al_2O_3} = 0.67$ wt %), BaO ($\bar{X}_{BaO} = 1.03$ wt %), K₂O ($\bar{X}_{K_2O} = 0.94$ wt %) e Na₂O ($\bar{X}_{Na_2O} = 0.21$ wt %).

Como ressalta da figura 7.6, as correlações negativas na projeção Mn⁴⁺ vs (Mn³⁺ + Fe³⁺ + Al³⁺ + Zn²⁺) indicam que o Mn⁴⁺, na posição octaédrica, se encontra a ser substituído por estes elementos. Verifica-se, de forma geral, que os dois tipos de coronadite não apresentam diferenças composicionais significativas na posição octaédrica, mas constata-se que a coronadite I é caracterizada, de forma mais consistente, por concentrações mais elevadas de Fe, Al e Zn.

Como anteriormente referido, ocorrem variações composicionais na coronadite. O gráfico Pb²⁺ vs (Ba²⁺ + K⁺ + Na⁺) (figura 7.7), evidencia as duas populações de coronadites, constatando-se a maior incorporação de Ba ($\bar{X}_{Ba} = 0.067$ a.p.f.u.), Na ($\bar{X}_{Na_2} = 0.060$ a.p.f.u.) e, principalmente, de K ($\bar{X}_K = 0.171$ a.p.f.u.), na coronadite II.

A coronadite I e coronadite II são caracterizadas por composições químicas médias:

- Coronadite I: $Pb_{0.961}Ba_{0.044}K_{0.027}Na_{0.023}(Mn_{6.057}^{4+}Mn_{1.612}^{3+}Fe_{0.106}Al_{0.095}Zn_{0.010})O_{16}$

- Coronadite II: $Pb_{0.441}Ba_{0.067}K_{0.171}Na_{0.060}(Mn_{5.947}^{4+}Mn_{1.987}^{3+}Fe_{0.139}Al_{0.125}Zn_{0.009})O_{16}$

Tabela 7.5 – Estatística dos dados obtidos por microsonda eletrónica para a coronadite, em wt % (n=52). Os valores de Bi₂O₃, Cr₂O₃, Au₂O, Ag₂O e ZrO₂ encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.7).

	Coronadite I (n=32)					Coronadite II (n=20)				
wt %	Min.	Máx.	Méd.	Med.	D.P.	Min.	Máx.	Méd.	Med.	D.P.
MnO ₂	57.63	59.39	58.68	58.77	0.44	60.63	67.40	62.54	62.47	1.54
Mn ₂ O ₃	7.58	13.65	11.47	11.88	1.46	15.18	22.90	19.00	19.35	1.85
PbO	21.67	27.40	23.89	23.79	1.58	6.52	19.59	11.84	11.69	3.18
Fe ₂ O ₃	0.14	2.95	0.94	0.79	0.75	0.19	2.84	1.34	1.39	0.73
K ₂ O	0.07	0.25	0.14	0.14	0.04	0.55	1.91	0.98	0.94	0.30
BaO	0.50	0.91	0.75	0.78	0.10	0.39	2.24	1.24	1.03	0.48
Na ₂ O	0.04	0.13	0.08	0.08	0.02	0.13	0.35	0.22	0.21	0.06
MgO	0.00	0.08	0.02	0.02	0.02	0.00	0.11	0.03	0.03	0.03
CaO	0.00	0.07	0.03	0.03	0.02	0.01	0.08	0.04	0.04	0.02
ZnO	0.00	0.27	0.09	0.08	0.08	0.00	0.34	0.09	0.07	0.08
NiO	0.00	0.06	0.01	0.01	0.02	0.00	0.04	0.01	0.01	0.01
CuO	0.00	0.13	0.05	0.05	0.03	0.00	0.14	0.05	0.05	0.03
CoO	0.00	0.12	0.02	0.01	0.03	0.00	0.07	0.01	0.00	0.02
Al ₂ O ₃	0.04	0.83	0.54	0.54	0.18	0.16	1.33	0.77	0.67	0.30
V ₂ O ₃	0.00	0.04	0.01	0.00	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.01
SiO ₂	0.12	0.32	0.18	0.17	0.05	0.09	0.24	0.17	0.16	0.04
TiO ₂	0.00	0.05	0.00	0.00	0.01	0.00	0.05	0.01	0.00	0.01
SnO ₂	0.00	0.06	0.02	0.00	0.02	0.00	0.09	0.01	0.00	0.02
P ₂ O ₅	0.00	0.17	0.02	0.00	0.04	0.00	0.04	0.01	0.00	0.01
Ta ₂ O ₅	0.00	0.21	0.04	0.00	0.06	0.00	0.17	0.03	0.00	0.05
As ₂ O ₅	0.00	0.05	0.01	0.00	0.01	0.00	0.04	0.01	0.00	0.01
SO ₃	0.00	0.17	0.10	0.10	0.04	0.00	0.16	0.06	0.06	0.04
WO ₃	0.00	0.31	0.06	0.00	0.08	0.00	0.15	0.02	0.00	0.04

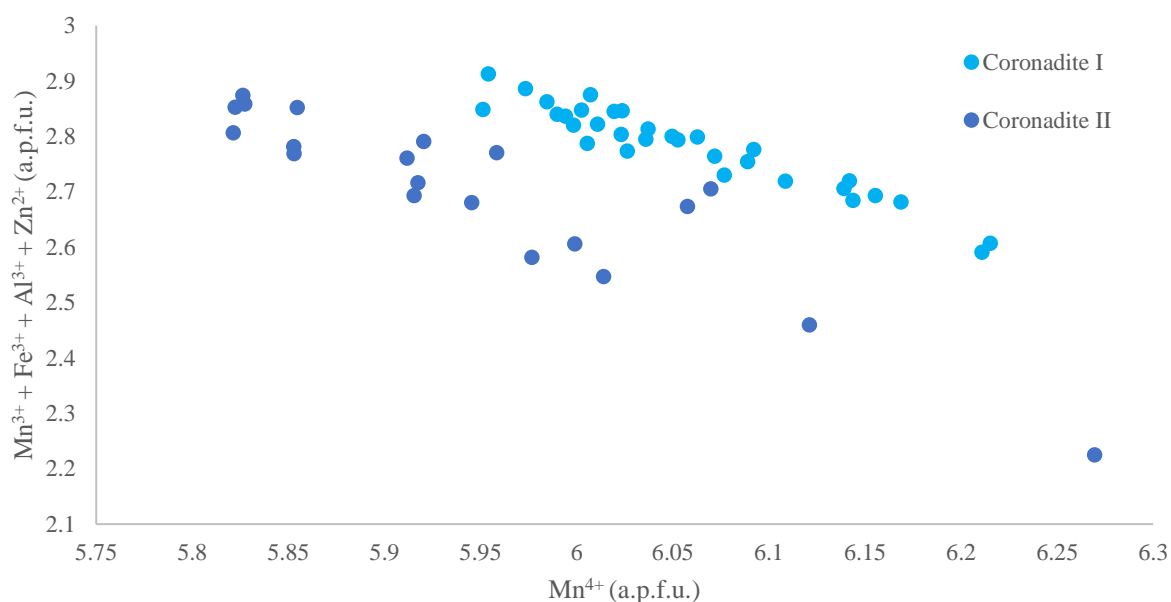


Figura 7.6 – Relação entre elementos químicos (Mn, Fe, Al e Zn) presentes na composição química da coronadite.

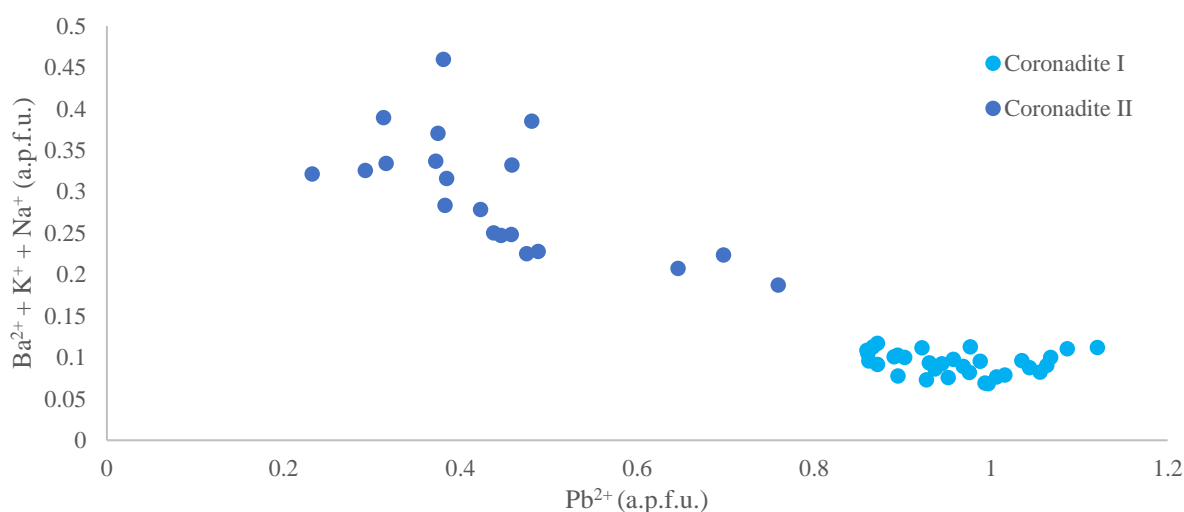


Figura 7.7 – Relação elementos químicos (Pb, Ba, Mg, K e Na) presentes na composição química da coronadite.

7.2.3.1.2 Criptomelano

Segundo Post *et al.* (1982) e Post (1999), este mineral apresenta como fórmula ideal $K_x^+ (Mn^{4+}, Mn^{3+})_8O_{16}$. O criptomelano foi identificado no minério do tipo I-B (TM 6) e tipo II (TM 9XI e TM 15), tendo sido realizadas um total de 111 análises pontuais por microsonda eletrónica, encontrando-se os resultados no anexo 6 – tabela 12.15.

De forma geral, o criptomelano apresenta uma composição heterogénea (tabela 7.6, figura 7.8 e figura 7.9), verificando-se que o criptomelano associado ao minério do tipo I-B é caracterizado por valores de mediana de 77.77 wt% de MnO_2 , 10.58 wt% de Mn_2O_3 e 4.71 wt % de K_2O . Este apresenta, por vezes, conteúdos significativos de Fe_2O_3 ($\bar{X}_{Fe_2O_3} = 0.97$ wt %), Al_2O_3 ($\bar{X}_{Al_2O_3} = 0.12$ wt %), ZnO ($\bar{X}_{ZnO} = 0.13$ wt %), Na_2O ($\bar{X}_{Na_2O} = 0.34$ wt %) e BaO ($\bar{X}_{BaO} = 2.06$ wt %).

O criptomelano associado ao minério do tipo II é caracterizado por valores de mediana de 75.29 wt% de MnO_2 , 15.21 wt% de Mn_2O_3 e 3.62 wt % de K_2O . Contrariamente ao caso anterior, o criptomelano apresenta concentrações médias mais baixas de Fe_2O_3 ($\bar{X}_{Fe_2O_3} = 0.52$ wt %), de BaO ($\bar{X}_{BaO} = 1.60$ wt %).

%). Pelo contrário, este exibe concentrações mais elevadas de Al_2O_3 ($\bar{X}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.55 \text{ wt } \%$), ZnO ($\bar{X}_{\text{ZnO}} = 0.29 \text{ wt } \%$), Na_2O ($\bar{X}_{\text{Na}_2\text{O}} = 0.49 \text{ wt } \%$) e constata-se incorporação maior de PbO ($\bar{X}_{\text{PbO}} = 0.32 \text{ wt } \%$).

Tabela 7.6 - Estatística dos dados obtidos por microsonda eletrônica para o criptomelano, em wt % (n=111). Os valores de Cr_2O_3 , Au_2O , ZrO_2 e SnO_2 encontram-se abaixo do limite de detecção (cf. anexo 5 – tabela 12.7).

Óxidos wt %	Minério tipo I-B (n=52)					Minério tipo II (n=59)				
	Mín.	Máx.	Méd.	Med.	D.P.	Mín.	Máx.	Méd.	Med.	D.P.
MnO_2	73.94	83.63	77.75	77.77	2.43	72.00	78.72	75.25	75.29	1.70
Mn_2O_3	7.72	17.59	11.41	10.58	2.97	10.59	18.51	14.89	15.21	2.16
K_2O	3.48	5.90	4.61	4.71	0.71	3.10	4.35	3.68	3.62	0.33
BaO	0.59	3.15	2.06	2.04	0.56	0.88	2.36	1.60	1.65	0.32
PbO	0.00	0.11	0.03	0.02	0.03	0.00	2.60	0.80	0.32	0.89
Fe_2O_3	0.11	2.46	0.97	0.96	0.53	0.17	1.62	0.52	0.49	0.30
Na_2O	0.16	0.45	0.34	0.34	0.07	0.36	0.63	0.49	0.50	0.06
MgO	0.00	0.06	0.02	0.01	0.01	0.00	0.08	0.03	0.03	0.02
CaO	0.07	0.36	0.18	0.17	0.08	0.04	0.23	0.11	0.10	0.04
ZnO	0.00	0.33	0.13	0.11	0.09	0.00	0.78	0.29	0.20	0.23
NiO	0.00	0.06	0.01	0.01	0.01	0.00	0.05	0.01	0.00	0.01
CuO	0.08	0.34	0.19	0.19	0.06	0.00	0.18	0.07	0.07	0.03
CoO	0.00	0.08	0.01	0.00	0.02	0.00	0.18	0.05	0.03	0.05
Al_2O_3	0.03	0.26	0.12	0.13	0.05	0.08	1.41	0.55	0.48	0.32
Bi_2O_3	0.00	0.12	0.03	0.00	0.04	0.00	0.10	0.01	0.00	0.02
V_2O_3	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	0.00	0.01
SiO_2	0.05	0.17	0.09	0.09	0.02	0.08	0.28	0.16	0.15	0.05
TiO_2	0.00	0.05	0.01	0.00	0.01	0.00	0.06	0.01	0.00	0.01
P_2O_5	0.00	0.11	0.03	0.03	0.03	0.00	0.13	0.03	0.02	0.03
As_2O_5	0.00	0.07	0.01	0.00	0.02	0.00	0.08	0.01	0.00	0.02
Ta_2O_5	0.00	0.28	0.04	0.00	0.07	0.00	0.39	0.05	0.00	0.09
SO_3	0.00	0.05	0.01	0.00	0.01	0.00	0.15	0.04	0.04	0.04
WO_3	0.00	0.41	0.04	0.00	0.08	0.00	0.44	0.06	0.00	0.10
Ag_2O	0.00	0.07	0.02	0.02	0.02	0.00	0.06	0.02	0.01	0.02

Como referido acima, ocorre Mn^{3+} , Fe, Al, Zn e Cu na estrutura deste mineral, estando estes elementos a substituir o Mn^{4+} na posição octaédrica do criptomelano, como evidenciado pela correlação negativa no gráfico Mn vs ($\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$) (figura 7.8). Verifica-se ainda que o criptomelano do minério do tipo II ocorre com teores superiores de Pb e Na, comparativamente ao criptomelano do minério do tipo I (figura 7.9).

Os dois tipos de criptomelano analisados são caracterizados por composição química média:

-Minério do tipo I-B: $K_{0.742}Ba_{0.102}Na_{0.082}Pb_{0.001}(Mn_{6.784}^{4+}Mn_{1.096}^{3+}Fe_{0.092}Al_{0.019}Zn_{0.012}Cu_{0.018})O_{16}$.

-Minério do tipo II: $K_{0.590}Ba_{0.079}Na_{0.119}Pb_{0.027}(Mn_{6.537}^{4+}Mn_{1.423}^{3+}Fe_{0.049}Al_{0.081}Zn_{0.027}Cu_{0.007})O_{16}$.

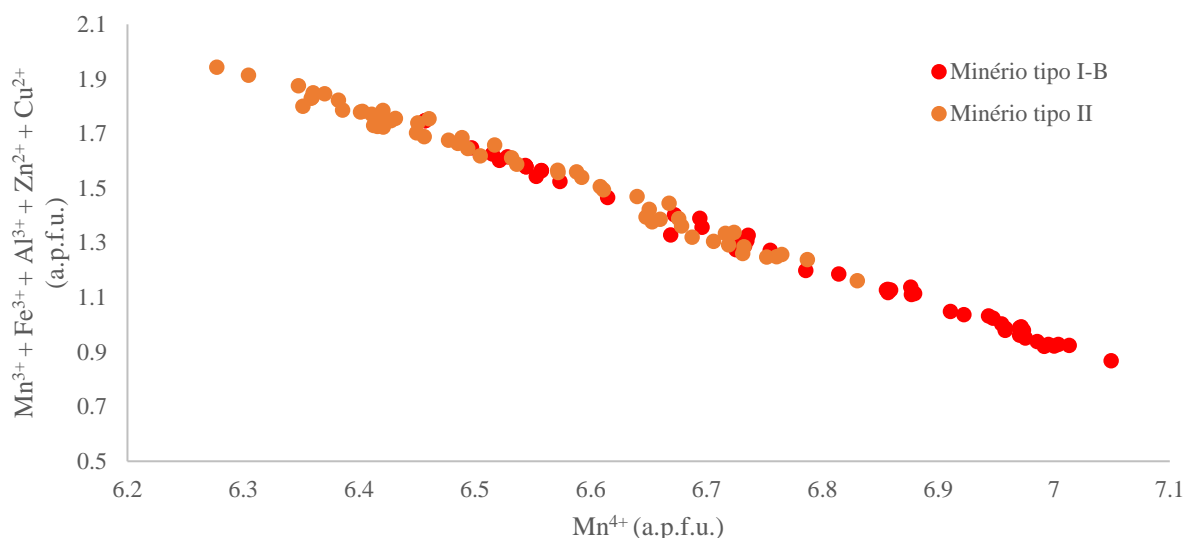


Figura 7.8 – Correlação entre os principais elementos químicos, na posição octaédrica, (Mn, Fe, Al, Zn e Cu) presentes no criptomelano.

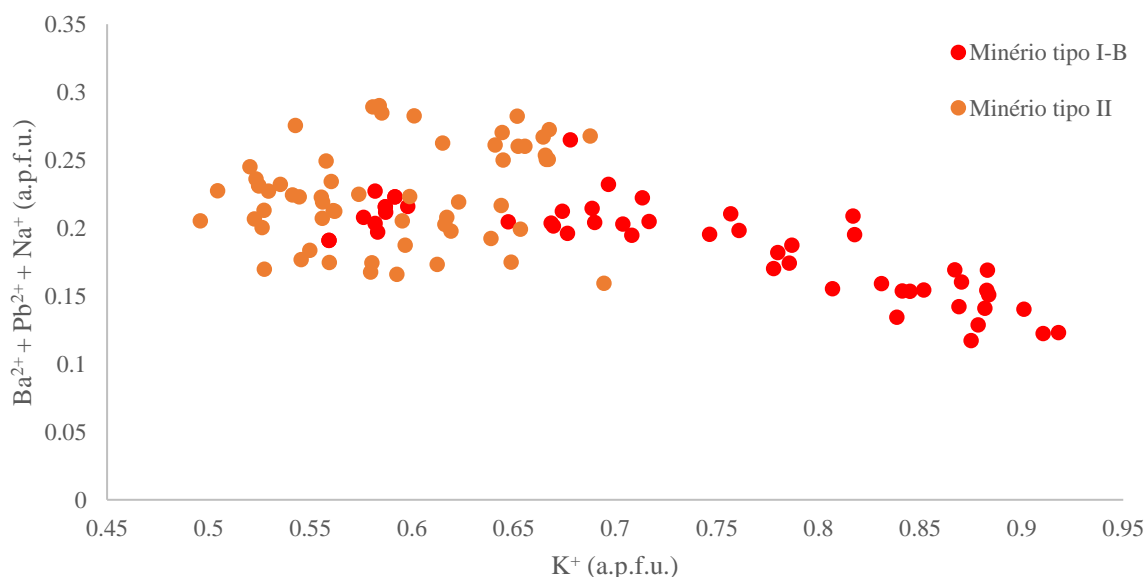


Figura 7.9 - Correlação entre os principais elementos químicos (K, Ba, Pb, Na e Ca) presentes no criptomelano.

7.2.3.1.3 Manganomelano

O manganomelano apresenta fórmula ideal $(K,Ba,Pb,Na)_{\leq 2}(Mn^{4+},Mn^{3+})_8O_{16}$ (Strunz, 1970; Ramdohr, 1975; Strunz, 1978; Rösler, 1984; Baumann & Leeder, 1991; Gutzmer & Beukes, 1997). Este termo foi utilizado neste trabalho para descrever os minerais do grupo da coronadite que não apresentam um elemento dominante (K~Ba~Pb~Na). O manganomelano foi identificado no minério do tipo I-B (TM 6) e tipo II (TM 9XI e TM 15), tendo sido realizadas 10 análises pontuais por microsonda eletrónica, encontrando-se os resultados no anexo 6 – tabela 12.16

Foi feita apenas uma análise no manganomelano associado ao minério do tipo I-B, verificando-se enriquecimento em K e Ba (tabela 7.7), caracterizado por valores de 1.55 wt % e 5.04 wt %, respetivamente. O manganomelano associado ao minério do tipo II, apresenta conteúdos elevados de K ($\tilde{X}_{K2O} = 1.92$ wt %), Ba ($\tilde{X}_{BaO} = 5.32$ wt %) e Pb ($\tilde{X}_{PbO} = 7.44$ wt %). Estes elementos, apresentam proporções similares na estrutura do manganomelano (associado ao minério do tipo II), sendo

caracterizados por medianas de 0.333 a.p.f.u., 0.278 a.p.f.u. e 0.267 a.p.f.u., de K, Ba e Pb, respetivamente. Na posição octaédrica verifica-se que o Mn^{4+} se encontra a ser substituído parcialmente por Mn^{3+} , Fe, Al, Zn e Cu, denunciado pela correlação negativa no gráfico Mn^{4+} vs $Mn^{3+} + Fe^{3+} + Al^{3+} + Zn^{2+} + Cu^{2+}$ (figura 7.10).

Tabela 7.7 - Dados de microsonda eletrónica obtidos para o manganomelano (n=10), em wt %. Os valores de Cr_2O_3 , Au_2O , ZrO_2 e SnO_2 encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.7).

Óxidos wt %	Minério tipo I-B (n=1)	Minério tipo II (n=9)				
		Mín.	Máx.	Méd	Med	D.P.
MnO ₂	64.95	62.55	69.60	67.71	68.09	2.10
Mn ₂ O ₃	22.79	7.61	24.42	13.13	10.21	5.53
K ₂ O	1.55	0.98	2.38	1.89	1.92	0.44
BaO	5.04	3.67	5.79	5.21	5.32	0.59
PbO	0.03	0.56	9.30	5.64	7.44	3.33
Fe ₂ O ₃	0.94	0.20	5.60	2.83	2.61	1.51
Na ₂ O	0.09	0.18	0.41	0.26	0.23	0.08
MgO	0.09	0.04	0.16	0.08	0.06	0.05
CaO	0.19	0.01	0.11	0.06	0.06	0.03
ZnO	0.14	0.12	0.81	0.31	0.22	0.22
NiO	0.04	0.00	0.03	0.01	0.01	0.01
CuO	0.19	0.02	0.17	0.09	0.10	0.04
CoO	0.03	0.02	0.15	0.09	0.09	0.04
Al ₂ O ₃	0.79	0.40	1.16	0.91	0.92	0.22
V ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SiO ₂	0.21	0.12	0.27	0.20	0.19	0.05
TiO ₂	0.01	0.00	0.06	0.03	0.03	0.02
P ₂ O ₅	0.11	0.02	0.24	0.15	0.19	0.09
As ₂ O ₅	0.00	0.00	0.07	0.02	0.02	0.02
Ta ₂ O ₅	0.03	0.00	0.16	0.04	0.00	0.06
SO ₃	0.00	0.00	0.09	0.02	0.00	0.03
WO ₃	0.00	0.00	0.15	0.02	0.00	0.05

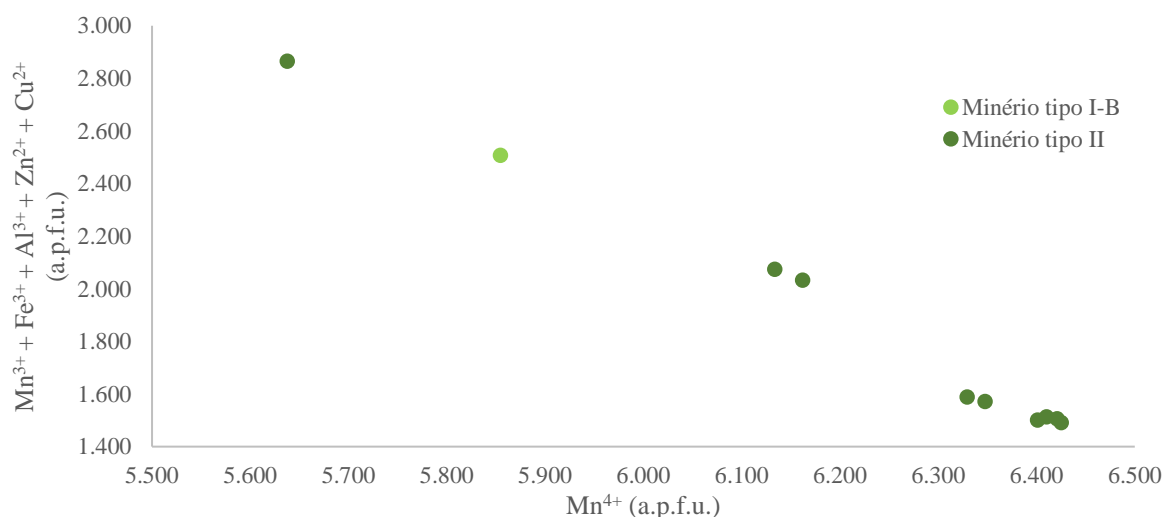


Figura 7.10 – Correlação entre os principais elementos químicos, na posição octaédrica, (Mn, Fe, Al, Zn e Cu) presentes no manganomelano.

Conjugando os resultados dos minerais do grupo da coronadite num diagrama único (figura 7.11) percebe-se que, tal como anteriormente referido, apenas foram identificados coronadite, criptomelano e manganomelano, não tendo sido identificados manjiroíte nem holandite.

A coronadite, no setor da Toca do Mocho, apenas foi identificada associada ao minério do tipo II, tendo sido identificadas duas populações (figura 7.11). As coronadites I, de forma geral, são caracterizadas por apresentarem composição média próxima do ideal. As concentrações médias de Pb (~26 wt %) estão de acordo com as que são verificadas nos depósitos de Madjavaro, Bulgária (Vassileva *et al.*, 2004) e Waddi Dana, Jordânia (Al-Malabeh & El-Hasan, 2009), no entanto, por vezes, observam-se concentrações mais baixas deste elemento (~23 wt %), sendo estes casos caracterizados por incorporação de Ba, K e Na em proporções significativas. As coronadites II, tal como anteriormente referido, apresentam composição média mais afastada da ideal, com maiores teores de Ba, Na e K. Tal deve-se à formação de intercrescimentos entre os minerais do grupo da coronadite (figura 7.12.), tendo sido este facto colocado em evidência ao longo do estudo de química mineral e igualmente por Post (1999), que afirma que os minerais do grupo da coronadite ocorrem, comumente, misturados e, em alguns casos, no mesmo cristal, ocorrendo variações composicionais. No entanto, alguns autores (*e.g.* Scott, 1986; Strunz & Nickel, 2001; Al-Malabeh & El-Hasan, 2009) indicam o desenvolvimento de soluções sólidas isomórficas entre os minerais do grupo da coronadite. Segundo Al-Malabeh & El-Hasan (2009), ocorrem soluções sólidas entre: i) holandite (Ba) e a coronadite (Pb) e; ii) criptomelano (K) e coronadite (Pb).

Com base no estudo de química mineral, constatou-se que o criptomelano associado ao minério do tipo I-B é caracterizado por concentrações médias mais elevadas de K e Ba, enquanto o criptomelano associado ao minério do tipo II apresenta enriquecimento em Na e Pb. Verifica-se ainda que no minério do tipo I-B, o criptomelano apresenta teores ligeiramente mais elevados de Fe e Cu, enquanto no minério do tipo II, o criptomelano apresenta teores mais elevados de Al e Zn. De forma geral, o criptomelano observado no sector de Toca do Mocho, apresenta características semelhantes às que são observadas, por exemplo, nos depósitos de Nishikhal, Índia (Acharya *et al.*, 1997) e Ryedale, África do Sul (Pack *et al.*, 2000).

Como referido anteriormente, foi realizada apenas uma análise de manganomelano no minério do tipo I-B, verificando-se que apresenta concentrações idênticas de K e Ba. No minério do tipo II, este mineral é caracterizado igualmente por representar teores em proporções semelhantes de K e Ba, mas verifica-se também incorporação, em quantidades reduzidas, de Pb e Na.

O estudo de química mineral colocou também em evidência que os minerais do grupo da coronadite, de forma geral, apresentam: i) quando associados ao minério do tipo I-B são mais enriquecidos em K, Na e Ba; ii) quando associados ao minério do tipo II são enriquecidos em Ba e Pb. De forma geral, não só associado aos minerais deste grupo, é perceptível que os processos de enriquecimento supergénico contribuíram para a reconcentração de alguns elementos, verificando-se, predominantemente, enriquecimento em Ba, Pb e Zn nos diferentes minerais estudados, nomeadamente, a hematite, goethite, pirolusite e ramsdellite.

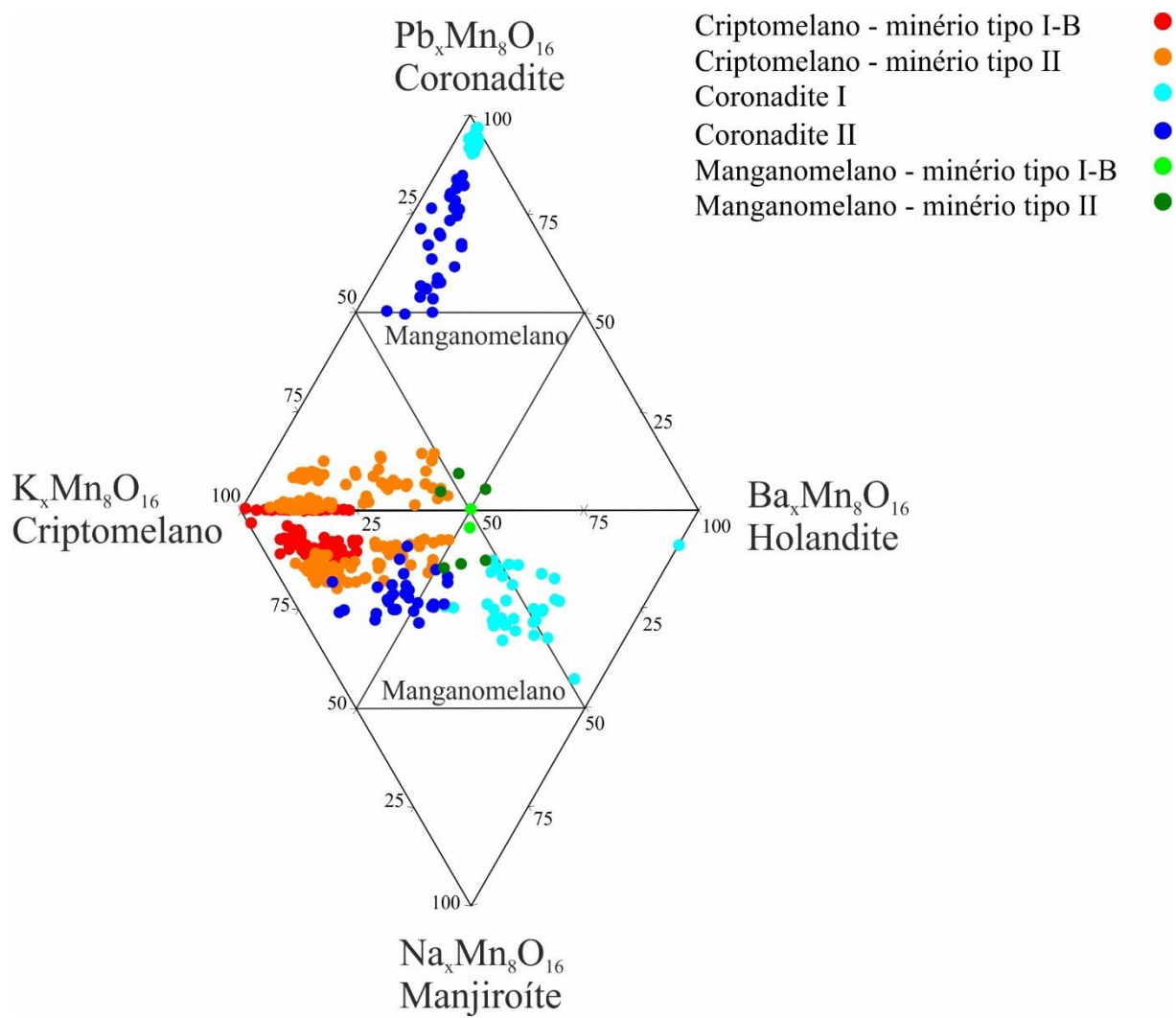


Figura 7.11 – Diagrama dos minerais do grupo da coronadite (adaptado de Pack et al., 2000 e Albuquerque et al., 2017).

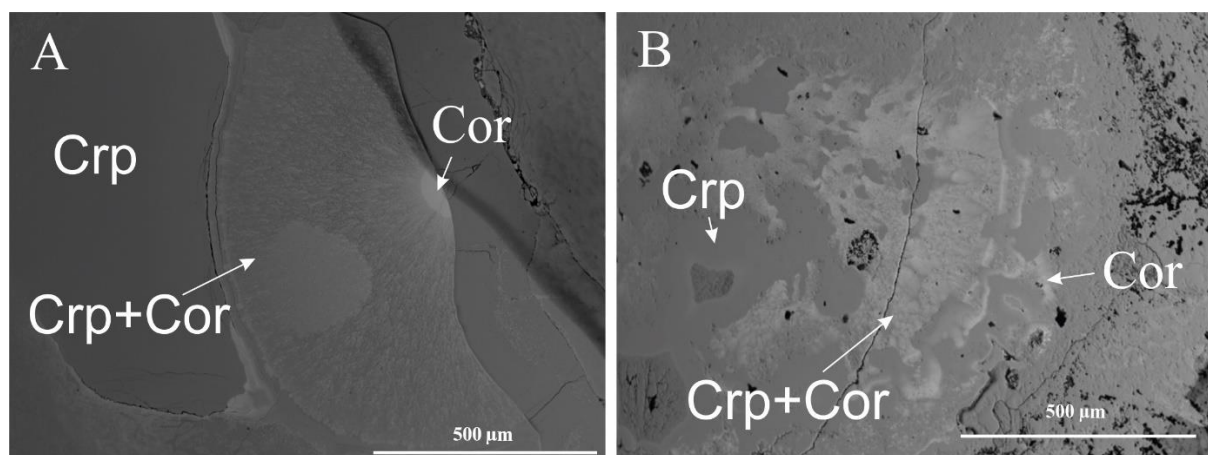


Figura 7.12 – Imagem de elétrons retrodifundidos: A - Duas bolsadas, uma constituída unicamente por criptomelano (à esquerda) e outra constituída por intercrescimentos entre criptomelano e coronadite (à direita); B - Bolsada constituída por intercrescimentos entre criptomelano e coronadite. Crp – Criptomelano; Cor – Coronadite.

7.3 Sulfatos

7.3.1 Barite

A barite é um sulfato com fórmula ideal BaSO_4 , podendo o Ba ser parcialmente substituído por Sr e, mais raramente, por Pb e Ca (Deer *et al.*, 1992). Esta fase mineral foi unicamente identificada na amostra TM 15II (minério do tipo II), tendo sido realizadas 5 análises pontuais. Os cristais de barite analisados são anédricos, semelhantes aos que são observados na figura 6.4 – F.

Foram obtidos totais analíticos entre 101.26 – 103.51 wt %. Contudo, como se observa na tabela 7.8, aparentemente a barite apresenta uma composição próxima do ideal, verificando-se apenas concentrações assinaláveis de TiO_2 (0.68 – 0.80 wt %).

Tabela 7.8 – Análises obtidas de barite em microsonda eletrónica. Os valores detetados para os óxidos CuO, ThO₂ e CaO encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.8).

Amostra	15e_b4_baryte				
wt. %	1	2	3	4	5
BaO	66.75	67.02	67.57	67.38	65.74
SO ₃	34.99	34.90	34.98	34.62	34.61
MgO	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01
SiO ₂	0.05	0.00	0.06	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.02	0.00	0.04	0.02	0.04
PbO	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00
TiO ₂	0.80	0.68	0.79	0.70	0.73
SrO	0.03	0.01	0.05	0.02	0.13
Total	102.65	102.61	103.51	102.89	101.26

7.4 Sulfuretos

7.4.1 Galena

A galena é um sulfureto e tem como fórmula ideal PbS , sendo comum ocorrerem substituições catiónicas na estrutura mineral, particularmente, a substituição parcial de Pb por Bi, Ag, Cu, Fe, Mn, Zn, Ni, Sn, Se, As, Te, Sb, Cd e Tl (Blackburn & Schwendeman, 1977; Deer *et al.*, 1992; Maydagan *et al.*, 2018).

Este foi o único sulfureto identificado no sector de Toca do Mocho, sempre associado ao minério do tipo I-A (amostra TM 16 – figura 6.2 – B), e como anteriormente referido, ocorre incluso em hematite, com dimensões inferiores a 25 µm e com fortes variações de relevo, apresentando-se, de forma geral, em depressões. Consequentemente, como ressalta da tabela 7.9, não foram obtidas boas análises pontuais.

Como anteriormente referido, não foi possível realizar um estudo detalhado da galena, mas com base na tabela 7.9, aparentemente este mineral deverá apresentar homogeneidade composicional e próximo da composição ideal. Verificam-se concentrações de Fe entre 2.85 e 6.44 wt %, mas devido às dimensões reduzidas dos cristais de galena, estes valores, muito provavelmente, representam contaminações de hematite.

Tabela 7.9 - Dados obtidos, em microsonda eletrónica, de galena, em wt % (n=6). Os valores de Bi, Au, Ag, Ge, Mo, As e Ni encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.9).

Amostra	TM 16III_b1		TM 16III_b2			
wt %	1	2	1	2	3	4
Pb	80.21	78.31	86.94	87.27	80.14	86.13
S	11.65	11.57	13.38	13.40	11.97	13.19
Ga	0.03	0.03	0.04	0.01	0.08	0.02
In	0.05	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.01	0.10	0.00
Se	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01
Zn	0.01	0.08	0.15	0.00	0.06	0.08
Fe	6.44	6.41	2.93	2.85	5.17	5.76
Sb	0.15	0.04	0.11	0.09	0.06	0.00
Mn	0.22	0.25	0.02	0.05	0.13	0.08
Co	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
W	0.09	0.06	0.07	0.16	0.35	0.10
Te	0.08	0.02	0.00	0.04	0.01	0.13
Cu	0.17	0.09	0.28	0.32	0.23	0.15
Total	99.09	96.86	103.91	104.22	98.30	105.69

8 Química de Rocha Total

Com o propósito de complementar a caracterização mineralógica e textural dos diferentes tipos de minérios da Serra da Mina / Toca do Mocho foram selecionadas 6 amostras (TM 16, TM 6, TM 14, TM 8IV, TM 11 e TM 15) para efetuar análises geoquímicas multi-elementares. Os conteúdos em elementos maiores, traço e terras raras das 6 amostras analisadas encontram-se tabelados no anexo 7 – tabelas 12.17, 12.18 e 12.19.

8.1 Elementos maiores

A geoquímica dos elementos maiores das amostras TM 16 (minério do tipo I-A) e TM 6 (minério do tipo I-B) é marcada por elevados conteúdos em Fe_2O_3 (82.98 wt % e 74.61 wt %, respetivamente), MnO (0.92 wt % e 2.46 wt %, respetivamente) e SiO_2 (11.64 wt % e 12.22 wt %, respetivamente). Neste grupo de amostras, a razão Mn/Fe assume valores de 0.01 (TM 16) e 0.04 (TM 6) refletindo a importância da componente ferrífera na mineralização Toca do Mocho/Serra da Mina. Em ambas as amostras os conteúdos em Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O e TiO_2 são inferiores a 0.7 wt % (cf. anexo 7 – tabela 12.20). Os valores de LOI (*loss on ignition*) nas amostras TM 16 e TM 6 oscilam respetivamente entre 3.98 wt % e 10.41 wt %. Os conteúdos em S são sempre inferiores a 0.04 %.

As amostras TM 8IV, TM 11, TM 14 e TM 15, representativas do minério do tipo II, exibem uma geoquímica de elementos maiores igualmente dominada por elevados conteúdos em Fe_2O_3 (> 60 wt %), MnO (> 6 wt %) e SiO_2 (> 2 wt %; cf. anexo 7 – tabela 12.20). Neste grupo de amostras os valores da razão Mn/Fe oscilam entre 0.09 (TM 14) e 0.29 (TM 8IV). À semelhança dos minérios do tipo I-A e do tipo I-B, as amostras TM8IV, TM 11, TM 14 e TM 15 exibem baixos conteúdos em Al_2O_3 (< 1.5 %), CaO (< 0.1 wt %), Na_2O (< 0.3 wt %), K_2O (< 0.4 wt %) e TiO_2 (< 0.1 wt %; cf. anexo 7 – tabela 12.20). Os conteúdos em S (< 0.12 %) são igualmente baixos neste grupo de amostras, facto que corrobora a escassez de sulfuretos associada à mineralização ferro-manganesífera no Sector de Toca do Mocho. A variação dos valores de LOI oscila entre 7.22 % (TM 8IV) e 9.49 % (TM 15). Acresce que, na totalidade das amostras analisadas, não se observa uma correlação linear positiva entre os valores de LOI e a razão Fe/Mn.

As razões normalizadas dos elementos maiores contra os da crosta continental superior (CCS; Taylor & McLennan, 1985; McLennan, 2001) das seis amostras analisadas encontram-se projectadas na figura 8.1. Previsivelmente, as amostras TM 16 (minério do tipo I-A) e TM 6 (minério do tipo I-B) exibem

significativos empobrecimentos na generalidade dos elementos maiores e variáveis enriquecimentos em Fe_2O_3 e MnO . As amostras TM 8IV, TM 11, TM 14 e TM 15, representativas do minério do tipo II, exibem um padrão normalizado em elementos maiores similar ao minério do tipo I, não obstante neste grupo de amostras se registar comparativamente, uma maior variação da amplitude quer nos empobrecimentos em Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , quer nos enriquecimentos em Fe_2O_3 e MnO .

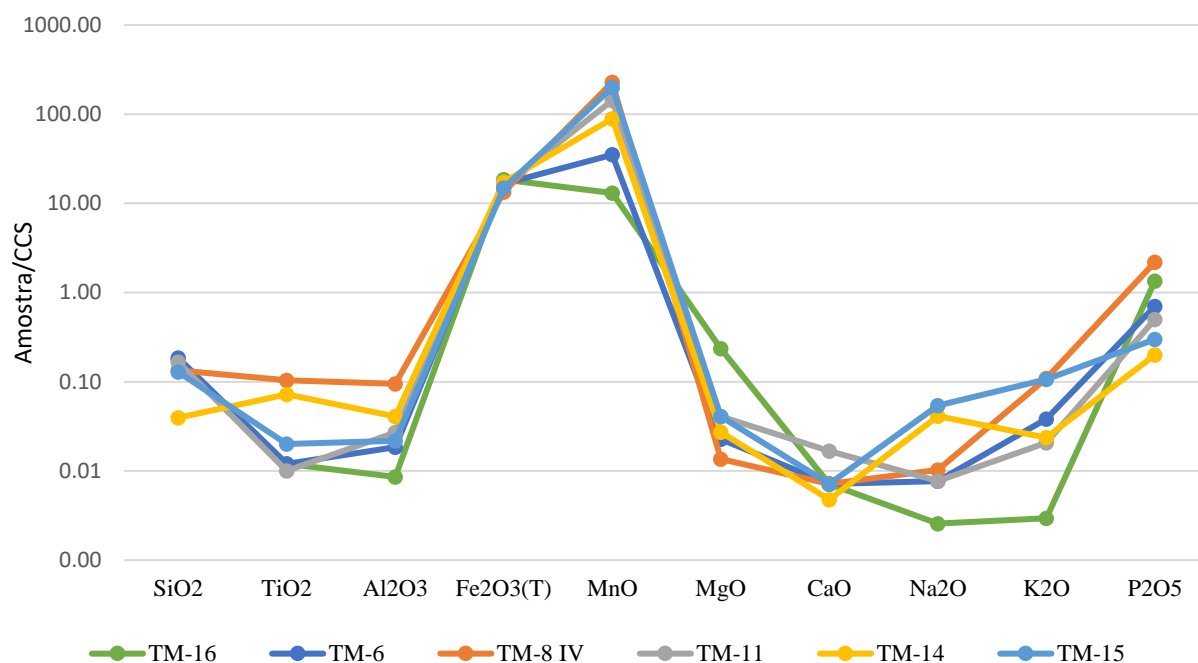


Figura 8.1 – Componentes maiores das amostras estudadas, normalizados contra os valores da crosta continental superior (CCS).

8.2 Elementos traço

A geoquímica dos elementos traço da amostra TM 16 (minério do tipo I-A) é fortemente marcada por elevados conteúdos em Zn (923 ppm) e Pb (660 ppm). Ao invés, exibe reduzidos conteúdos em Ba, Sr, Cu, Co e As. A amostra TM 6, quando comparada ao minério do tipo I-A, exibe menores conteúdos de Zn (576 ppm) e Pb (105 ppm), e concentrações mais elevadas em Cu, As, Ba e Sr. As amostras TM 16 e TM 6 exibem valores da razão $(\text{Zn}+\text{Pb})/\text{Zn}$ de 1.7 e 1.2, respetivamente. Neste grupo de amostras, a variação dos conteúdos em Pb é fortemente controlada pela presença de galena (cf. Caracterização mineralógica e petrográfica).

Se tomarmos como referência os elementos traço anteriormente referidos, e comparativamente aos minérios do tipo I-A e I-B, a amplitude da variação dos seus teores é significativamente superior no grupo formado pelas amostras TM 8IV, TM 11, TM 14 e TM 15. Neste grupo, os conteúdos em Zn, Pb e Cu variam, respetivamente, entre 678 ppm – 3280 ppm, 1240 ppm – >5000 ppm e 136 ppm – 1200 ppm. Os valores da razão $(\text{Zn}+\text{Pb})/\text{Zn}$ oscilam entre 1.7 e 3.6. Os conteúdos em Co e As variam, respetivamente, entre 34 ppm – 237 ppm e 6.6 – 114 ppm. Comparativamente aos minérios do tipo I-A e do tipo I-B, os minérios do tipo II mostram um significativo enriquecimento em Ba e Sr (com exceção da amostra TM 15; cf. anexo 7 – tabela 12.21). A variação dos conteúdos em Zn, Pb, Cu, Co, As, Ba e Sr reflete em grande medida, a percentagem relativa de fases minerais secundárias (*e.g.*, coronadite, criptomelano, manganomelano) presentes nas amostras do minério do tipo II. Segundo Post (1999) e Pharo *et al.* (2020), os óxidos e hidróxidos de manganês, apresentam elevada capacidade de adsorção e incorporação de concentrações relativamente elevadas de elementos traço e elementos do grupo das terras raras na sua estrutura.

As razões normalizadas de alguns elementos traço das amostras estudadas contra os da crosta continental superior (CCS; Taylor & McLennan, 1985; McLennan, 2001) encontram-se projetadas na figura 8.2 – A. A amostra TM 16 (minério do tipo I-A) exibe enriquecimentos, de diferentes proporções, em Co, Ni, Zn, As, Mo e Pb, assim como empobrecimentos em Sc, V, Cr, Sr, Th e U, destacando-se os valores reduzidos de Cu e Ba, comparativamente às restantes amostras (figura 8.2 – A). A amostra TM 6 (minério do tipo I-B), é caracterizada por enriquecimento em Cu, Zn, As, Mo, Ba, Pb e empobrecimento em Sc, Ni, Sr, Th e U, salientando-se os reduzidos valores em V, Cr e Co, relativamente às restantes amostras. O conjunto de amostras TM 8IV, TM 11, TM14 e TM 15, representativo do minério do tipo II, exibe um padrão normalizado similar ao dos minérios do tipo I, com exceção das amostras TM 8IV e TM 11 que apresentam um ligeiro enriquecimento em U. Acresce que as razões normalizadas das amostras representativas do minério do tipo II exibem, na generalidade, uma maior variação da amplitude quer nos enriquecimentos em Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ba e Pb, quer nos empobrecimentos em Sc, V, Cr, Sr, Th e U.

Por outro lado, ao comparar o padrão normalizado dos exalitos Si-Fe-Mn da FPI, de origem hidrotermal e de baixa temperatura (Leistel *et al.*, 1998), com o padrão normalizado dos minérios filonianos da mina Toca do Mocho constata-se que, de forma geral, ambos apresentam comportamento geoquímico semelhante (figura 8.2 – A e B), evidenciando: i) enriquecimento em Co, Ni, Cu, As, Mo, Pb e, pontualmente, em Zn, Sr, Ba e U; ii) empobrecimento em V, Cr, Zn, Sr, Ba, Th e U e, raramente, em Cu (cf. Discussão).

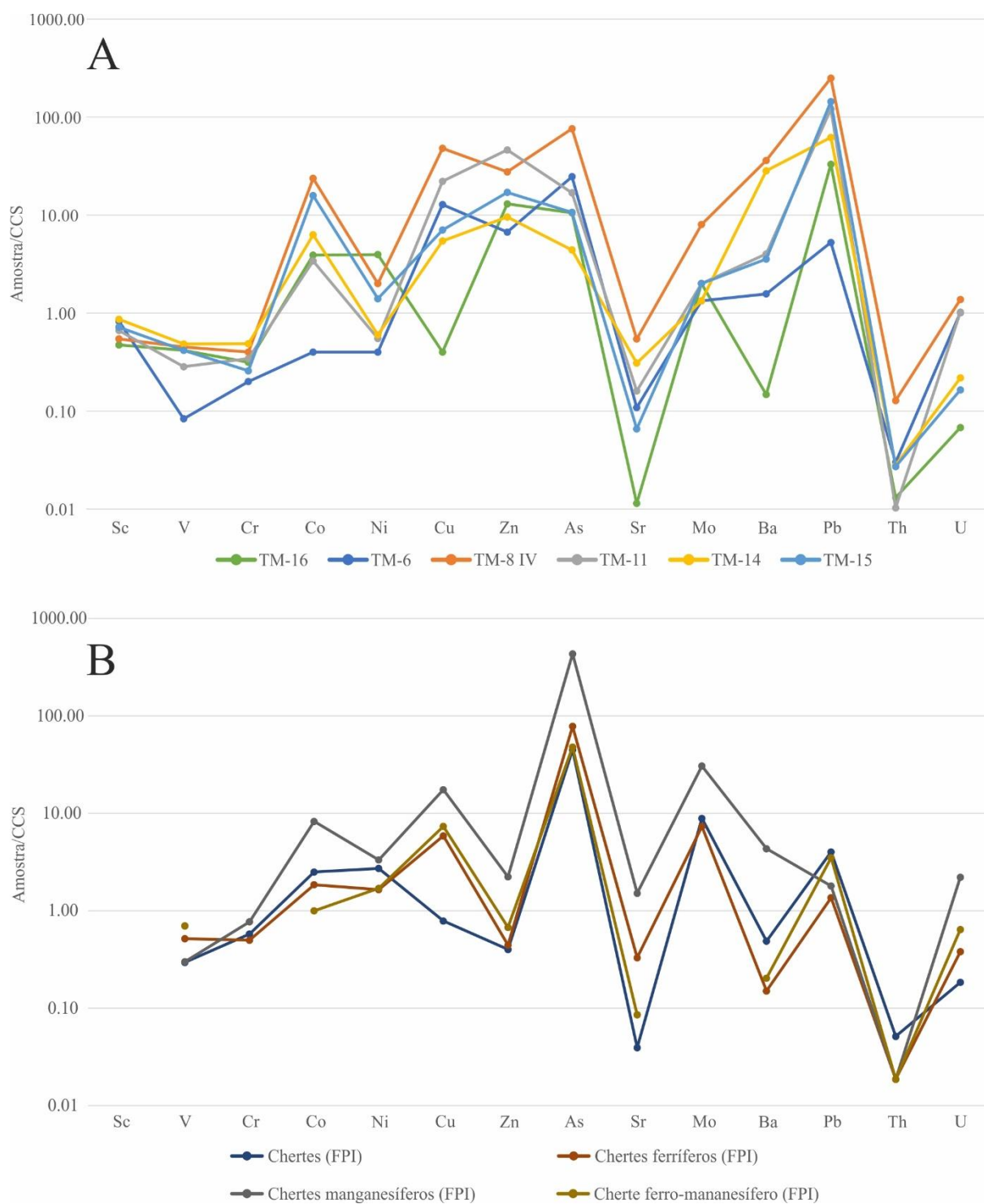


Figura 8.2 – A – Razões normalizadas dos elementos traço contra os da crosta continental superior (CCS); B – Razões normalizadas, de exalitos de Si-Fe-Mn da FPI (adaptado de Leistel, 1998), contra os da crosta continental superior.

8.3 Elementos do grupo das terras raras

As amostras TM 16 (minério do tipo I-A) e TM 6 (minério do tipo I-B) exibem conteúdos totais em elementos do grupo das terras raras (ΣETR), respetivamente, de 109.11 ppm e 267.37 ppm. Neste conjunto de amostras os conteúdos totais em terras raras leves (ΣTRL) são de 83.95 ppm e 230.93 ppm, respetivamente. As amostras TM 16 e TM 6 são caracterizadas por valores da razão La/Ce de 0.54 e 0.43, respetivamente.

As amostras TM 8IV, TM 11, TM 14 e TM 15 (minério do tipo II), exibem conteúdos em ΣETR respetivamente de 493.46 ppm, 218.80 ppm, 113.36 ppm e 139.31 ppm. Na totalidade das amostras analisadas os conteúdos em ΣTRL são sempre superiores à soma dos conteúdos em terras raras pesadas (ΣTRP ; cf. anexo 7 – tabela 12.23). As amostras TM 8IV, TM 11, TM 14 e TM 15 exibem valores da razão La/Ce de 0.48, 0.23, 0.28 e 0.27, respetivamente.

Como se pode observar na figura 8.3 – A, os padrões normalizados dos elementos do grupo das terras raras contra os da crosta continental superior (CCS; Taylor & McLennan, 1985; McLennan, 2001), do conjunto das amostras analisadas, são marcados por variáveis enriquecimentos ou empobrecimentos da maioria das TRL e um generalizado enriquecimento em Sm e TRP (cf. anexo 7 – tabela 12.22 e 12.23).

Os padrões normalizados dos elementos do grupo das terras raras das amostras estudadas contra os valores do condrito C1 (Taylor & McLennan, 1985; McLennan, 2001) encontram-se projetados na figura 8.6 – B. As amostras TM 16 (minério do tipo I-A) e TM 6 (minério do tipo I-B) exibem valores de razão $\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$, respetivamente, de 1.95 e 1.47. Neste grupo de amostras a razão $\text{Gd}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ assume valores de 1.13 (TM 16) e 2.11 (TM 6). As amostras TM 8IV, TM 11, TM 14 e TM 15 exibem valores da razão $\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$ de 2.21, 1.31, 0.60 e 0.97, respetivamente. O intervalo de variação da razão $\text{Gd}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ (1.66 - 3.41) é ligeiramente superior ao registado nas amostras TM 16 e TM 6. Na totalidade das amostras regista-se uma ligeira anomalia negativa de európio (Eu/Eu^* ; Leistel *et al.*, 1998); coletivamente, os valores de Eu/Eu^* oscilam entre 0.74 e 0.80 (cf. anexo 7 – tabela 12.23). Em oposição, a anomalia de Ce (Ce/Ce^* ; Leistel *et al.*, 1998) assume valores de 0.92 e 1.03, nas amostras TM 16 e TM 6, respetivamente, e valores entre 1.05 – 2.03, nos minérios do tipo II (amostras TM 8IV, TM 11, TM 14 e TM 15).

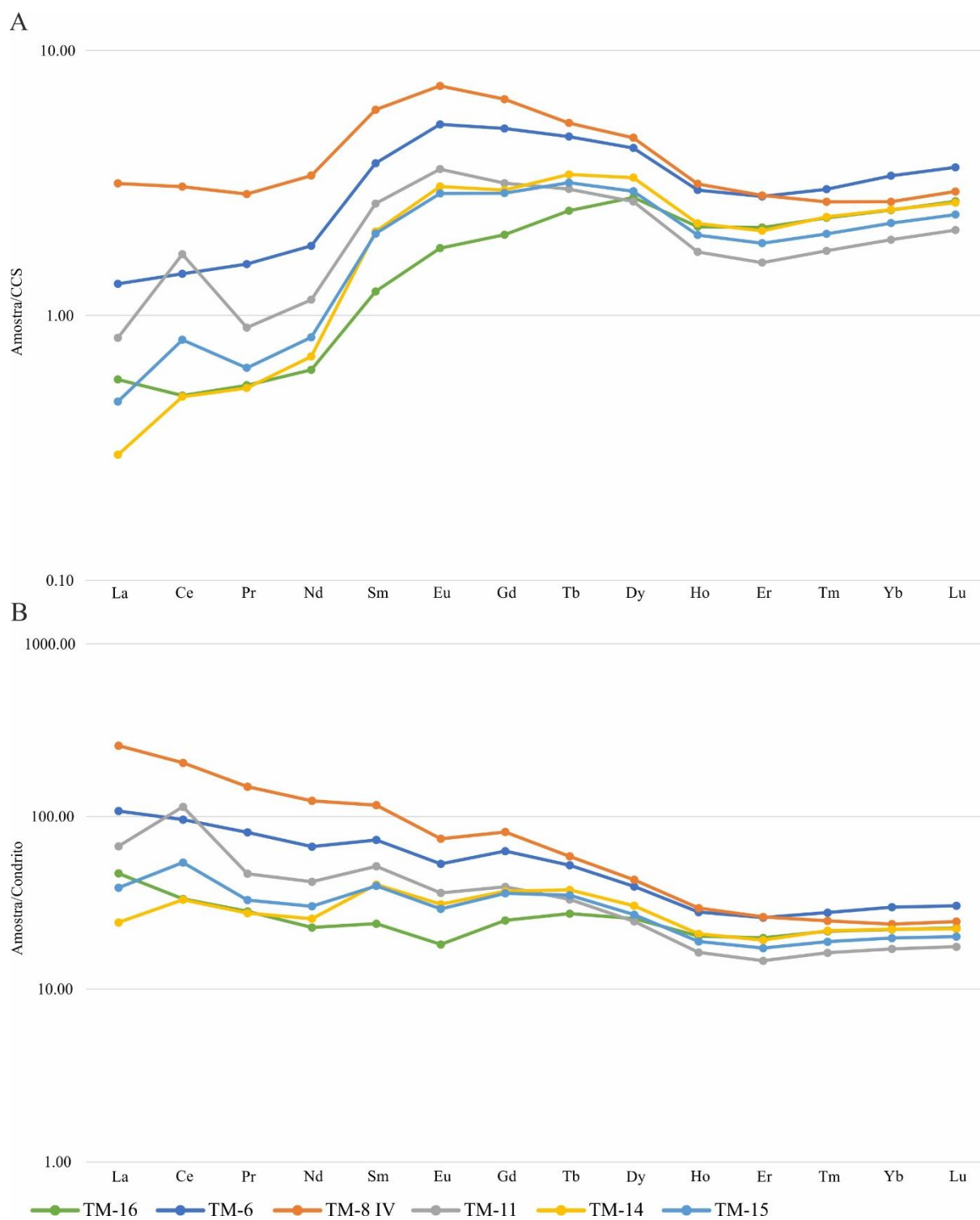


Figura 8.3 – A) Razões normalizadas dos elementos do grupo das terras raras contra os da crosta continental superior (CCS); B) Razões normalizadas dos elementos do grupo das terras raras contra o condrito (C1).

9 Discussão

O trabalho de campo realizado colocou em evidência que os minérios ferro-manganesíferos do sector de Toca do Mocho em estudo são constituídos predominantemente por óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, acompanhados, em menores proporções, por quartzo e barite. Segundo Almeida (1945), Gomes (1957), Carvalho *et al.* (1971) e Carvalho (1976), as mineralizações filonianas ferro-manganesíferas da faixa Cercal-Odemira são tipicamente caracterizadas por exhibir uma zonalidade, da base para o topo, caracterizada por: i) filão de quartzo; ii) filão ferro-manganesífero; iii) filão de barite. No entanto, nos seis afloramentos chave estudados não se identificou, pelo menos de forma evidente, o desenvolvimento da zonalidade mencionada acima. Nos afloramentos A, B e E, foram observados filões de quartzo a muro da mineralização de ferro e manganês, porém a barite apenas foi identificada sob a forma de veios a intersectarem o filão mineralizado, ou como cristais disseminados.

É ainda importante referir que diversos autores identificaram carbonatos, tais como siderite e rodocrosite (Almeida, 1945; Gomes, 1957; Albardeiro, 1998), e braunite (Neiva, 1949; Carvalho *et al.*, 1971) associados às mineralizações de Fe e Mn. Foram também identificados sulfuretos, nomeadamente esfalerite, galena, calcopirite e pirite sob a forma: i) filonetes e micro filonetes; ii) cristais disseminados (Albardeiro, 1998). Contudo, com base nos seis afloramentos chave estudados, não foram identificados carbonatos, braunite ou sulfuretos, à exceção de galena que ocorre associada ao minério do tipo I-A. Este facto evidencia que estas fases (carbonatos e silicatos de Fe e Mn) poderão ocorrer com maior expressão em profundidade, tal como verificado na mina de Rosalgar, onde ocorrem carbonatos de Fe e Mn (Albardeiro, 1998).

A análise petrográfica e mineralógica das amostras, juntamente com os estudos de química mineral e de litogeoquímica, permitiram agrupar os minérios ferro-manganesíferos em minérios do tipo I e minérios do tipo II. Estes últimos foram caracterizados com maior detalhe, em virtude da sua predominância relativamente ao minério do tipo I, ao longo do sector estudado.

O minério do tipo I foi subdividido em duas categorias: i) minério do tipo I-A; ii) minério do tipo I-B. O minério do tipo I-A representa o preenchimento precoce do filão mineralizado, onde os fenómenos de meteorização/enriquecimento supergénico assumem reduzida expressão. Nos afloramentos onde se observa este tipo de minério, predomina a ocorrência de óxidos de Fe e Mn com textura maciça e botrioidal, verificando-se a associação mineral menos diversificada: hematite + goethite + pirolusite ± quartzo e, muito raramente, observam-se pequenos cristais anédricos (< 25 µm) de galena associados à hematite. O minério do tipo I-B representa a sobreposição de eventos de remobilização e brechificação tectónica. Este último fenómeno potenciou o desenvolvimento de fenómenos de meteorização/enriquecimento supergénico. Neste sentido, contrariamente ao que se verifica no minério do tipo I-A, constata-se, por vezes, a ocorrência de minérios menos compactos e mais friáveis, contudo, estes fenómenos não obliteraram os principais aspetos texturais primários. A associação mineral do minério tipo I-B, ligeiramente diferente do minério do tipo I-A, é caracterizada por: goethite ± hematite ± pirolusite ± criptomelano ± manganomelano ± quartzo. Esta associação mineralógica é, por vezes, acompanhada pela presença de barite: i) a preencher cavidades; ii) sob a forma de veios que cortam o filão ferro-manganesífero. Igualmente comum é a presença de quartzo associada ao preenchimento de fracturas.

O minério do tipo II, predominante nos afloramentos estudados, difere dos restantes (minério do tipo I-A e do tipo I-B), principalmente por um acentuar da presença de fases manganesíferas secundárias. Este minério exprime o incremento dos processos de meteorização/enriquecimento supergénico sobre os tipos de minério anteriormente referidos e, onde estes se fazem notar com maior intensidade, o minério é caracterizado por maior friabilidade. A associação mineral observada no minério do tipo II consiste em: goethite + pirolusite + ramsdellite + criptomelano ± coronadite ± manganomelano ± quartzo ± barite

± limonite (?). Contudo, não se deve excluir a presença de outros óxidos e hidróxidos de ferro e/ou manganês, pois, segundo Fonseca (2003), foi identificada a ocorrência de calcofanite ($ZnMn_3^{4+}O_7 \cdot 3H_2O$) no sector Serra da Mina, e com base nas elevadas concentrações de Zn registadas nos minérios da Toca do Mocho é plausível a ocorrência desta fase mineral.

O estudo de química mineral colocou em evidência que as fases ferríferas identificadas (hematite e goethite) no minério do tipo I-A são caracterizadas, de forma geral, por composição química próxima do ideal. No minério do tipo II, a hematite é muito escassa e é caracterizada, principalmente, por totais de Fe_2O_3 entre 96.61 wt % e 98.26 wt %, representando muito provavelmente uma fase de transição entre hematite e goethite. A goethite corresponde à fase mineral mais abundante da mineralização de Toca do Mocho/Serra da Mina e ocorre com diferentes texturas, dominando as texturas maciça e botrioidal, tal como identificado por Neiva (1949). Por vezes, associada ao minério do tipo II, é comum a goethite apresentar concentrações significativas de Al (v.m. = 2 wt % de Al_2O_3). Provavelmente, devido a este facto, a goethite apresenta textura maciça (cf. Cornell & Schwertmann, 2003, figura 6.4 – H). As diferentes texturas observadas nas goethites, podem refletir durante a sua formação ligeiras variações de: i) pH; ii) razões OH/Fe; iii) temperatura (Van der Woude & De Bruyn, 1984; Cornell & Schwertmann, 2003). As diferentes texturas observadas na goethite permitiram, por vezes, distinguir se estas são de origem primária ou secundária. No minério do tipo I-A, a goethite caracterizada por textura maciça é de origem secundária, sendo produto de substituição da hematite, por hidratação. Enquanto, no minério do tipo I-B e tipo II se verifica a presença de goethite, com crescimento em espaços abertos, caracterizada por textura botrioidal, sendo provavelmente de origem primária. O estudo de química mineral colocou em evidência que goethite com concentrações mais elevadas de Pb são provavelmente correlacionáveis com os fenómenos de enriquecimento supergénico.

As fases manganésíferas identificadas, com base no estudo mineralógico e de química mineral, consistiram em: i) polimorfos de MnO_2 , nomeadamente, pirolusite e ramsdellite; ii) minerais do grupo da coronadite, nomeadamente, criptomelano e coronadite. A pirolusite, entre os polimorfos de MnO_2 (pirolusite, ramsdellite e nsutite), corresponde ao mineral termodinamicamente mais estável (Roy, 1981; Post, 1999) e representa a fase de Mn mais abundante na mineralização de Toca do Mocho/Serra da Mina. Com base no estudo de química mineral, a pirolusite identificada nos minérios do tipo I-B e do tipo II apresentam composição química próxima da composição química ideal e, apesar de estarem associadas a tipos de minérios distintos, não se identifica uma clara diferença composicional (cf. Química mineral). No entanto com base no estudo petrográfico, constatou-se que a pirolusite ocorre, comumente, com textura acicular e crescimento radial, associado a crescimento em espaços abertos, sugerindo origem primária. A pirolusite secundária, predominantemente de hábito maciço ou radial, ocorre em estrita associação com as fases manganésíferas secundárias, tais como o criptomelano e manganomelano. A ramsdellite observada associa-se ao minério do tipo II e é pouco abundante. Na generalidade exibe composição química média próxima da ideal (MnO_2), contudo, por vezes, pode apresentar ligeiros enriquecimentos em Fe, K, Ba, Pb e/ou Na (cf. química mineral). A ramsdellite, segundo Post (1999), está tipicamente associada a depósitos hidrotermais de baixa temperatura e resulta da inversão estrutural da pirolusite (Fleischer et al., 1962; Post, 1999).

O criptomelano, a seguir à pirolusite, representa a fase mineral manganésífera mais abundante nos minérios do sector de Toca do Mocho, tendo sido identificado nos minérios do tipo I-B e do tipo II. De forma geral, o criptomelano presente no minério do tipo I-B é caracterizado por conteúdos médios mais elevados de K, Fe e Ba, e apresenta composição química próxima do ideal. Contrariamente, o criptomelano associado ao minério do tipo II exibe, na generalidade, teores médios mais elevados de Pb, Na e Zn, afastando-se da composição química ideal (cf. Química mineral). A coronadite foi identificada somente no minério do tipo II, ocorrendo sempre associada ao criptomelano e, tal como verificado anteriormente (cf. Química mineral), foi subdividida em dois grupos, nomeadamente,

coronadite I e coronadite II. O primeiro grupo, coronadite I, é caracterizado por coronadites de composição química próxima do ideal (*cf.* Química mineral). O segundo grupo é caracterizado por coronadites empobrecidas em Pb, exibindo conteúdos significativos de K, Ba e Na. Os conteúdos mais reduzidos em Pb podem resultar: i) da substituição parcial de Pb por Ba, K e/ou Na que ocorre na coronadite; ii) do desenvolvimento de intercrescimentos entre a coronadite e o criptomelano (*cf.* Post, 1999). Diversos autores (Hewett & Fleischer, 1960; Hewett *et al.*, 1963; Hewett, 1964, 1966, 1971) demonstraram que tanto a pirolusite como os minerais do grupo da coronadite (coronadite e holandite) podem apresentar origem primária hidrotermal ou supergénica. Contudo, frequentemente a coronadite ocorre associada a minérios manganésíferos de origem supergénica (*e.g.* Hewett, 1971; Frenzel, 1980; Thein, 1990). As variações composicionais verificadas no criptomelano identificado no sector de Toca do Mocho podem indicar diferentes origens, isto é, o criptomelano com composição química próxima do ideal e caracterizado por texturas rítmicas monominerálicas poderá resultar de origem primária, enquanto o criptomelano caracterizado por texturas maciças, por maiores conteúdos em Pb e, por vezes, intimamente associado a coronadite, pode estar associado a origem supergénica. Ocorre ainda manganomelano com textura maciça, associada ao criptomelano secundário, caracterizado por concentrações similares de K e Ba, exibindo reduzidas concentrações de Pb e Na (figura 7.11).

Do ponto de vista geoquímico, os minérios do sector de Toca do Mocho são caracterizados por uma variação considerável da razão Mn/Fe (0.01 – 0.29), sendo os minérios do tipo I-A e do tipo I-B caracterizados por valores de razão Mn/Fe mais baixos, 0.01 e 0.04, respetivamente, enquanto o minério do tipo II é caracterizado por valores de razão Mn/Fe superiores, entre 0.09 e 0.29, devido aos teores mais elevados de MnO (*cf.* Química de rocha total). Constatou-se, com base nos resultados obtidos de litogeoquímica realizados pelo SFM (Gomes, 1957; anexo 1 – tabela 12.2), que a razão Mn/Fe ao longo da mineralização de Toca do Mocho/Serra da Mina varia entre 0.08 e 1.22. Esta amplitude considerável dos valores da razão Mn/Fe poderá sugerir que estes minérios derivam de fluidos hidrotermais pois, diversos autores (*e.g.* Moore & Vogt, 1976; Grill *et al.*, 1981; Cronan *et al.*, 1982; De Carlo *et al.*, 1987; Hein *et al.*, 1990, 1994; Von Stackelberg *et al.*, 1990; Hodgkinson *et al.*, 1994), indicam que os depósitos de óxidos de ferro e manganês de origem hidrotermal são caracterizados por maior fracionamento do Fe e Mn, comparativamente, por exemplo, aos sedimentos metalíferos, os quais são caracterizados por razões Mn/Fe com valores entre 0.3 e 0.4 (Dymond & Eklund, 1978; Dymond, 1981; Graybeal & Heath, 1984; Ruhlín & Owen, 1986; Owen & Olivarez, 1988). O fracionamento destes metais ocorre durante a precipitação a partir de soluções hidrotermais devido à diferente solubilidade dos mesmos, sendo as espécies de Fe menos solúveis do que as de Mn (Krauskopf, 1957; Toth, 1980; Hein *et al.*, 1994). De facto, segundo Robb (2013), o Fe^{2+} oxida mais facilmente relativamente ao Mn^{2+} , o que significa que o ferro pode precipitar enquanto o manganês continua em solução (Robb, 2013).

De forma a identificar a fonte dos metais da mineralização Toca do Mocho/Serra da Mina foram utilizados diversos diagramas de classificação de depósitos manganésíferos, propostos por diferentes autores (*e.g.* Bonatti *et al.*, 1972; Toth, 1980; Choy & Hariya, 1992; Nicholson, 1992; Pharoe *et al.*, 2020). Com base nestes diagramas (figuras 9.1 e 9.2) é possível inferir que os minérios primários do sector de Toca do Mocho derivam de uma fonte hidrotermal de acordo com: i) elevados conteúdos em Fe e Mn, acompanhados por teores reduzidos de Cu, Ni, Co, Zr, Y e Ce, tal como é possível observar pelo diagrama ternário Fe – Mn – $(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Cu}) \cdot 10$ (figura 9.1 – A) e pelo diagrama ternário $15 \cdot (\text{Cu} + \text{Ni}) - 100 \cdot (\text{Zr} + \text{Y} + \text{Ce}) - (\text{Fe} + \text{Mn})/4$ (figura 9.1 – B); ii) reduzidos valores da razão Co/Zn (valor médio de 0.07) e valores do somatório entre Co, Ni e Cu inferiores a 2000 ppm (figura 9.2 – A); iii) valores da razão Zn/Fe entre 0.0009 – 0.0067 (valor médio de 0.003), que se aproximam do valor médio de 0.0022 proposto por Graybeal & Heath (1984).

Atualmente é consensual a importância da geoquímica das terras raras na caracterização genética dos depósitos ferro-manganesíferos. Em regra, os depósitos de filiação hidrotermal exibem baixos conteúdos totais em elementos do grupo das terras raras e marcado enriquecimento em terras raras leves (Goldberg *et al.*, 1963; Bostrom, 1974; Bonatti, 1975; Hein *et al.*, 1990; Usui & Someya, 1997; Fitzgerald & Gillis, 2006; Oksuz, 2011). Por outro lado, a ocorrência de anomalias negativas de Eu (razão $\text{Eu}/\text{Eu}^* < 1$) em mineralizações hidrotermais de Fe-Mn resultam da interação pouco eficiente entre os fluidos e as rochas encaixantes devido a baixa temperatura (Usui & Mita, 1995).

Como se constatou anteriormente, os minérios do sector de Toca do Mocho apresentam, de forma geral, reduzidos teores de elementos do grupo das terras raras ($\Sigma\text{ETR } 109.11 - 493.46 \text{ ppm}$), verificando-se constantemente $\Sigma\text{TRL} > \Sigma\text{TRP}$ e exibem intervalos de valores de razão $\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$ e $\text{Gd}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ de 0.60-2.21 e 1.13-3.41, respetivamente. Os valores da anomalia negativa de Eu variam entre 0.74 e 0.80. Por outro lado, os minérios do sector de Toca do Mocho são caracterizados por anomalias de Ce: i) ligeiramente negativas, $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.92$ (TM 16 – minério do tipo I-A); ii) anomalias positivas com valores de Ce/Ce^* de 2.03 (TM 11), 1.27 (TM 14) e 1.52 (TM 15), nos minérios do tipo II; iii) inexistentes com valores de Ce/Ce^* de 1.03 (TM 6 – minério do tipo I-B) e 1.05 (TM 8IV – minério do tipo II). Os valores mais elevados de Ce devem em grande medida resultar do envolvimento de fenómenos de enriquecimento supergénico (*cf.* Pharoe *et al.*, 2020). No diagrama La vs Ce (figura 9.2 – B), os minérios do tipo II (amostras TM 11, TM 14 e TM 15) do sector de Toca do Mocho projetam-se próximo do campo ferro-manganesífero e são caracterizados por valores da razão La/Ce entre 0.23 – 0.28. Estes valores encontram-se próximos do valor de La/Ce de 0.25 que, segundo Pharoe *et al.* (2020), indicam a ocorrência de fenómenos de enriquecimento supergénico.

Como é possível observar na figura 9.2 – A, B e na figura 9.3 – A e B, foi realizada a comparação entre os minérios filonianos da mineralização Toca do Mocho/Serra da Mina e os minérios ocorrentes em diversas mineralizações, nomeadamente: i) mineralizações manganesíferas de origem hidrotermal (Heshmatbehzadi & Shahabpour, 2010; Sasmaz *et al.*, 2014); ii) mineralizações filonianas hidrotermais ferro-manganesíferas (Salem *et al.*, 2012); iii) exalitos Si-Fe-Mn da FPI (Leistel *et al.*, 1998). Apesar de representarem diferentes tipologias, é possível constatar que, em regra geral, estas mineralizações apresentam assinaturas geoquímicas similares, verificando-se reduzidos valores da razão Co/Zn e valores do somatório Co+Ni+Cu inferiores a 2000 ppm (figura 9.1 – B). Verifica-se também que as elevadas concentrações de Fe e Mn são acompanhadas por baixos conteúdos em Co, Ni e Cu (figura 9.2 – A) e Zr, Y e Ce (figura 9.2 – B). Tais semelhanças entre as mineralizações sugerem que os minérios do sector de Toca do Mocho tenham sido produto de atividade hidrotermal de baixa temperatura.

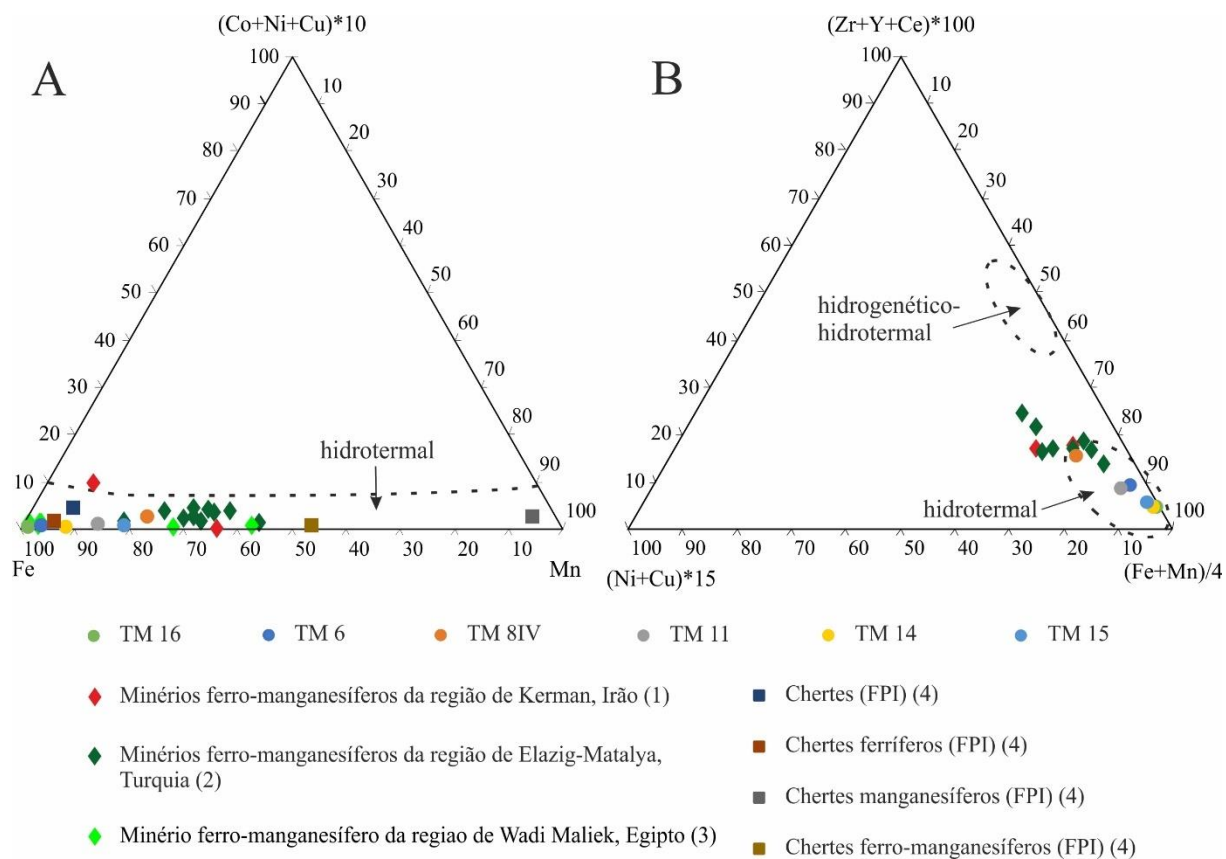


Figura 9.1 – Diagramas de classificação para diferenciar depósitos de origem hidrotermal e hidrogena: A – Diagrama triangular Fe vs $(Co+Ni+Cu)*10$ vs Mn para distinguir depósitos hidrotermais e hidrogenos (Bonatti et al., 1972); B – Diagrama triangular $15*(Ni+Cu)$ vs $100*(Zr+Y+Ce)$ vs $(Fe+Mn)/4$ para classificação dos depósitos manganesíferos (adaptado de Pharoe et al., 2020). (1) – Heshmatbehzadi & Shahabpour, 2010; (2) – Sasmaz et al. (2014); (3) – Salem et al. (2012); (4) – Leistel et al. (1998).

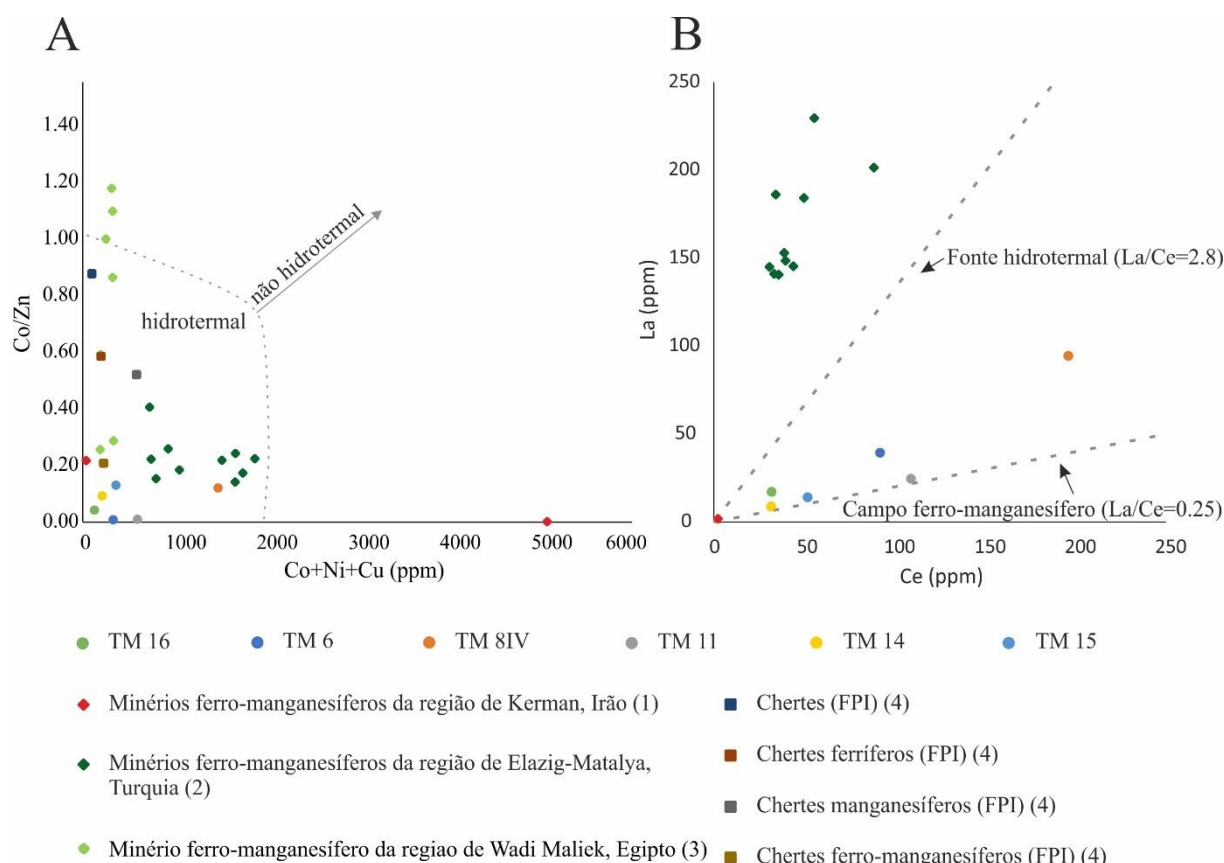


Figura 9.2 – Diagramas de classificação para diferenciar depósitos de origem hidrotermal, hidrogena e/ou supergénica: A - Diagrama Co/Zn vs Co+Ni+Cu para distinguir entre depósitos hidrotermais e depósitos hidrogenos (adaptado de Toth, 1980); B - Diagrama de dispersão La vs Ce para distinguir depósitos hidrotermais e depósitos associados a fenómenos de enriquecimento (adaptado de Toth, 1980; Nath et al, 1997; Pharoe et al., 2020). (1) – Heshmatbehzadi & Shahabpour, 2010; (2) – Sasmaz et al. (2014); (3) – Salem et al. (2012); (4) – Leistel et al. (1998).

Diversos autores identificaram carbonatos, tais como siderite e rodocrosite (Almeida, 1945; Gomes, 1957; Albardeiro, 1998), associados às mineralizações filonianas de Fe e Mn na faixa Cercal-Odemira. Independente da expressão volumétrica e significado geológico dos carbonatos de Fe-Mn no contexto da metalogénese das mineralizações filonianas de Fe e Mn na faixa Cercal-Odemira, no sector de Toca do Mocho verifica-se o predomínio de pirolusite e a inexistência de rodocrosite, facto que sugere que as condições Eh-pH no sistema mineralizante Toca do Mocho/Serra da Mina variaram. Como se pode observar na figura 9.3 – B, a rodocrosite é estável em condições de Eh-pH mais restritas, estando associada a condições mais alcalinas e redutoras, enquanto a pirolusite é estável em condições oxidantes e num amplo intervalo de pH, indicando assim que as condições passaram de redutoras para oxidantes.

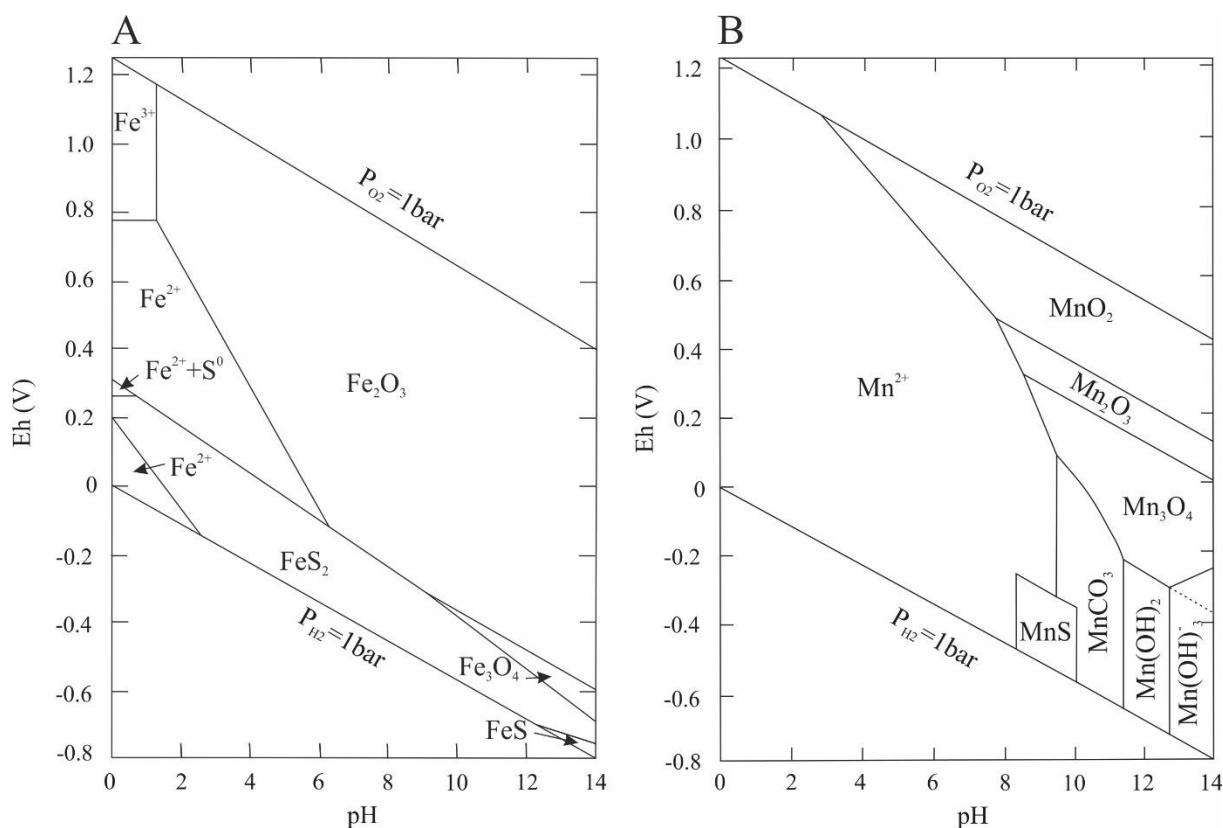


Figura 9.3 – A – Diagrama Eh-pH do sistema Fe-S-O-H. As atividades assumidas para as espécies assumidas são $Fe = 10^{-6}$, $S = 10^{-3}$, assumindo que a hematite é a fase de Fe (III) predominante (adaptado de Brookins, 1987); B – Diagrama Eh-pH do sistema Mn-C-S-O-H a 25°C e 1 bar. As atividades assumidas para as espécies assumidas são: $Mn = 10^{-6}$, $C, S = 10^{-3}$ (adaptado de Brookins, 1987 e Mucke et al., 1999).

10 Conclusões

A mineralização ferro-manganesífera da Toca do Mocho/Serra da Mina, localizada na faixa Cercal-Odemira da Faixa Piritosa Ibérica, encontra-se hospedada nas sequências vulcânicas félsicas e na Formação de S. Luís, pertencentes ao CVS. Os minérios que caracterizam o sector de Toca do Mocho, com base em critérios mineralógicos, texturais e geoquímicos, foram subdivididos em dois tipos, nomeadamente, minérios do tipo I (A e B) e minérios do tipo II. O minério do tipo I-A representa o preenchimento inicial do filão mineralizado e é constituído por: hematite + goethite \pm pirolusite \pm quartzo, com a presença pontual de galena. O minério do tipo I-B espelha a sobreposição de eventos de brechificação e remobilização tectónica associada ao preenchimento polifásico do filão e é caracterizado pela associação mineral: goethite \pm hematite \pm pirolusite \pm criptomelano \pm manganomelano \pm quartzo. O minério do tipo II, comparativamente aos minérios do tipo I (A e B), reflete o incremento dos fenómenos de enriquecimento supergénico sobre os tipos de minério anteriormente referidos e é composto pela associação mineral: goethite + pirolusite + criptomelano \pm coronadite \pm ramsdellite \pm manganomelano \pm quartzo \pm barite.

Com base nos dados de litogeoquímica obtidos, os minérios do tipo I-A são caracterizados por: i) concentrações mais elevadas de Fe_2O_3 (82.98 wt %) e mais baixas de MnO (0.92 wt %) relativamente aos restantes minérios; ii) conteúdos reduzidos em elementos traço como Ba, Sr, Cu, Co e As; iii) elevados conteúdos em Zn e Pb; iv) $\sum ETR = 109.11$ ppm, $La/Ce = 0.54$ e anomalia de Ce ligeiramente negativa. Por outro lado, o minério do tipo I-B é definido por: i) conteúdos de 74.61 wt % Fe_2O_3 e 2.46 wt % MnO; ii) conteúdos mais reduzidos em Zn e Pb comparativamente aos restantes tipos de minério; iii) conteúdos mais elevados em Cu, As, Ba e Sr relativamente ao minério do tipo I-A; iv) $\sum ETR = 267.37$ ppm, $La/Ce = 0.43$ e anomalia de Ce inexistente. Relativamente ao minério do tipo II, este é

definido por: i) conteúdos em MnO (6.24 – 15.94 wt %) superiores relativamente ao minério do tipo I (A e B); ii) conteúdos, geralmente, mais elevados de Zn (678 – 3280 ppm), Pb (1240 – 5000 ppm) e Cu (136 – 1200 ppm); iii) enriquecimento significativo em Ba e Sr; iv) $\sum ETR = 113.31 - 218.80$ ppm, La/Ce = 0.23 – 0.28 e anomalia de Ce ligeiramente positiva. A amostra TM 8 representa uma exceção dentro dos minérios do tipo II sendo caracterizada por valores de $\sum ETR = 493.46$, La/Ce = 0.48 e anomalia de Ce inexistente. Tanto os minérios do tipo I (A e B) como do tipo II apresentam reduzidos conteúdos de Al₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O e TiO₂ e S e anomalia de Eu negativa.

A interpretação dos dados de litogeoquímica permitiu classificar os fluidos mineralizantes responsáveis pela mineralização primária da Toca do Mocho/ Serra da Mina como hidrotermais, com base em: i) elevada amplitude dos valores da razão Mn/Fe; ii) elevados teores de Fe e Mn acompanhados por teores reduzidos de Co, Zn, Cu, Ce, Y, Zr e baixos valores da razão Co/Zn (figura 9.2 – B e figura 9.3 – A e B); iii) reduzidos conteúdos de elementos do grupo das terras raras, juntamente com $\Sigma TRL > \Sigma TRP$ e anomalias negativas de Eu.

Diversas evidências, tais como: i) a substituição de pirolusite por criptomelano; ii) a presença de coronadite intimamente associada a criptomelano e manganomelano de origem secundária (enriquecido em Pb e Ba) verificada no minério do tipo II; iii) o valor médio da razão La/Ce próximo de 0.25 verificado nos minérios do tipo II; materializam a expressão mineralógica e geoquímica dos fenómenos de enriquecimento supergénico. A atuação destes fenómenos é devida à circulação de fluidos meteóricos, que promoveu a destabilização das fases minerais primárias (hematite, goethite, pirolusite, criptomelano) originando produtos secundários, tais como goethite, pirolusite, criptomelano, manganomelano e coronadite, caracterizados por concentrações superiores de Pb, Zn e Ba.

Concluindo, a mineralização ferro-manganesífera da Toca do Mocho/Serra da Mina é produto de um sistema hidrotermal, de carácter polifásico, caracterizado pela circulação focalizada de fluidos hidrotermais, enriquecidos principalmente em Fe e Mn, ao longo de falhas tardi-variscas (direção SW-NE). Os metais do sistema mineralizante da Toca do Mocho/Serra da Mina resultaram de interações fluido/rocha eficientes e de fenómenos de enriquecimento supergénico. As condições Eh-pH podem ter variado ao longo da evolução metalogenética deste jazigo. Contudo é possível afirmar que se trata de um sistema inserido num ambiente, predominantemente, oxidante.

Este trabalho, tal como evidenciado por Albardeiro (1998), permitiu confirmar a presença de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn de origem primária, ao contrário do proposto por Almeida (1945), que invocou uma origem para as mineralizações filonianas ferro-manganesíferas através de processos de precipitação direta do Fe e do Mn, essencialmente, sob a forma de carbonatos, tendo estes evoluído para óxidos, conferindo-lhes assim uma origem secundária. Salienta-se ainda que, segundo Carvalho (1976) os filões de Fe e Mn poderão estar correlacionados com a atividade magmática pós-hercínica, porém, a compilação dos resultados obtidos neste trabalho apenas permitiu inferir uma origem hidrotermal para os mesmos.

Não obstante os resultados obtidos na presente investigação e os seus contributos para a caracterização mineralógica e geoquímica do sistema filoniano de ferro e manganês da mineralização Toca do Mocho/Serra da Mina, será necessário complementar este relatório de forma a aprofundar a evolução deste sistema mineralizante. Neste sentido, sugere-se: i) realizar estudos mineralógicos detalhados com recurso a difração de raios-x para identificação de outros óxidos e hidróxidos de Fe e Mn comuns em mineralizações hidrotermais ferro-manganesíferas; ii) efetuar um estudo sistemático de litogeoquímica para aprimorar a caracterização geoquímica dos minérios ferro-manganesíferos e, consequentemente, compreender melhor como e com que intensidade se manifestaram os fenómenos de enriquecimento supergénico; iii) efetuar o estudo de inclusões fluidas, por exemplo, em quartzo com o objetivo de

identificar as características do fluido mineralizante (composição, temperatura e salinidade); iv) efetuar o estudo de isótopos estáveis, como por exemplo o isótopo de enxofre ($\delta^{34}\text{S}$) em barite, para reconhecer a composição do fluido hidrotermal que concorreu para a formação da mineralização filoniana Toca do Mocho/Serra da Mina; v) realizar um estudo mineralógico e petrográfico detalhado nas rochas encaixantes da mineralização com o intuito de identificar tipos de alteração hidrotermal associados à instalação do filão ferro-manganesífero; vi) desenvolver o estudo em profundidade, através do estudo e análise de rochas e estruturas mineralizadas intersectadas em sondagens de prospeção.

11 Referências Bibliográficas

- Acharya B. C., Rao D. S., & Sahoo, R. K. (1990). Nishikhal manganese deposit, Koraput district, Orissa. *J Geol Soc India* 36(6): 644-653.
- Acharya, B. C., Rao, D. S., & Sahoo, R. K. (1997). Mineralogy, chemistry and genesis of Nishikhal manganese ores of South Orissa, India. *Mineralium Deposita*, 32(1), 79-93.
- Al-Malabeh, A., & El-Hasan, T. (2009). Mineralogy and chemistry of coronadite from Middle Cambrian manganese deposits at Wadi Dana, Southern Jordan. *American Journal of Applied Sciences*, 6(4), 576.
- Albardeiro, L. (1998). Projecto Cercal – Relatório dos trabalhos realizados 1º semestre de 1998. *Empresa mineira da Serra do Cercal*, SA.
- Albuquerque, M. F. S., Horbe, A. M. C., & Botelho, N. F. (2017). Genesis of manganese deposits in southwestern Amazonia: mineralogy, geochemistry and paleoenvironment. *Ore Geology Reviews*, 89, 270-289.
- Almeida, J. (1945). Considerações a Propósito do Manganésio do Alentejo. *Estudos, Notas e Trabalhos do Serviço de Fomento Mineiro*, Vol. 1, Fasc. 1 e 2.
- Almeida, J., & Barros, J. (1946). Jazigos de Ferro e Manganés de Odemira e Cercal – Mina de Serra das Tulhas. *Serviço de Fomento Mineiro*.
- Almeida, J., Silva, J., Sancho, J., Pereira, G., & Barros, J. (1946). Jazigos de Ferro e Manganés do Alentejo – Estudo das Minas da Serra da Mina, Toca do Mocho, Serra do Lagar da Bela Vista e Cerro do Pinheiro da Bela Vista. *Serviço de Fomento Mineiro*.
- Alvarez, M., Rueda, E. H., & Sileo, E. E. (2007). Simultaneous incorporation of Mn and Al in the goethite structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(4), 1009-1020.
- Alves, P., & Kampf, A. (2017). A mina de ferro e manganês da Herdade dos Pendões, Odemira, sudoeste de Portugal. *Acopios*, 8, 17-62.
- Andrews, J. (1983). The Iberian Pyrite Belt, an oblique-slip mobile zone. *Notes Mém Sery Géol Maroc Rabat* (1986), 335.
- Badham, J. (1982). Strike-slip orogens—an explanation for the Hercynides. *J. Geol. Soc. (Lond)* 139: 493–504.
- Bard, J. (1971). Sur l'alternance des zones metamorphiques et granitiques dans de segment hercynien sud-iberique; com- 3 Structural Outline 361 paraison de la variabilite des caracteres geotectoniques de ces zones avec les orogenes "orthotectoniques". *Bol Geol Min Madr*, 82 (3/4): 324-345 (Reun. Geologos del SO de la Peninsula Iberica - la - Badajoz (Espana); Elvas (Portugal).
- Bard, J., Capdevilla, R., Matte, P., & Ribeiro, A. (1973). Geotectonic model for the Iberian Variscan Orogen. *Nature* 241 (107): 50-52.
- Barriga, F. (1990) – Metallogenesis in the Iberian Pyrite Belt. Em Dellmeyer, R. D., Martinez Garcia, E., *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*, Springer: 369-379.
- Barriga, F., & Carvalho, D. (1983). Carboniferous volcanogenic sulphide mineralizations in South Portugal, Iberian pyrite belt. *Memórias dos Serviços Geológicos de Portugal*, (29), 99-113.
- Barriga, F., Carvalho, D., & Ribeiro, A. (1997). Introduction to the Iberian Pyrite belt. *Geology and VMS deposits of the Iberian Pyrite Belt*, 27, 1-20.

- Barriga, F., & Fyfe, W. (1988). Giant pyritic base-metal deposits: the example of Feitais (Aljustrel, Portugal). *Chemical Geology*, 69(3-4), 331-343.
- Barriga, F., & Kerrich, R. (1984). Extreme 180-enriched and 180-evolved marine water, Aljustrel, Iberian Pyrite Belt: transition from high to low Rayleigh number convective regimes. *Geochim Cosmochim. Acta* 48, 1021-1031.
- Baumann, L., & Leeder, O. (1991). Einführung in die Auflichtmikroskopie. *Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig*, 408.
- Biagioni, C., Capalbo, C., & Pasero, M. (2013). Nomenclature tunings in the hollandite supergroup. *European Journal of Mineralogy*, 25(1), 85-90.
- Blackburn, W. H., & Schwendeman, J. F. (1977). Trace-element substitution in galena. *The Canadian Mineralogist*, 15(3), 365-373.
- Bonatti, E. (1975). Metallogenesis at oceanic spreading centers. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 3(1), 401-431.
- Bonatti, E., Kraemer, T., Rydel, H. (1972). Classification and genesis of submarine iron–manganese deposits. In: Horn, D.R. (Ed.), *Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor*, Washington, D. C., Natl. Sci. Found, pp. 149–166.
- Boogaard, M. (1967). Geology of the Pomarao region (Southern Portugal). *Doct* (Doctoral dissertation, thesis, Univ. Amsterdam).
- Boogaard, M., & Schermerhorn, L. (1981). Conodont faunas from Portugal and Southwest Spain. A lower Famennian conodont fauna at Monte Forno da Cal (South Portugal). *Scripta Geologica*, 63, 1-16.
- Bostrom, K. (1974). The origin and fate of ferromanganoan active ridge sediments. *Stockholm Contributions to Geology*, 27: 149-243.
- Brookins, D.G. (1987). Eh±pH diagrams for geochemistry. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, pp. 96.
- Cabral, J. M. L. C. (1995). Neotectónica em Portugal continental. *Memórias dos Serviços Geológicos de Portugal*, (31).
- Calvert, S. E., & Pedersen, T. F. (1996). Sedimentary geochemistry of manganese; implications for the environment of formation of manganiferous black shales. *Economic Geology*, 91(1), 36-47.
- Carvalho, D. (1971). Jazigos de Fe-Mn da região Cercal-Odemira. Principais Jazigos Minerais do Sul de Portugal, Livro-Guia, 4: 65-73.
- Carvalho, D. (1972). The metallogenetic consequences of plate tectonics and the upper Paleozoic evolution of southern Portugal. *Estud. Not. Trab. Serv. Fomento Min.* (Porto) 20 (3/4): 297-320.
- Carvalho, D. (1976). Considerações sobre o vulcanismo de Cercal- Odemira: Suas relações com a Faixa Piritosa. *Comunicações Serviços Geológicos, 3ª Reunião Geológica Sudoeste Península Ibérica, Huelva-Beja*, 215-238.
- Carvalho, D. (1979). Geologia, metalogenia e metodologia da investigação de sulfuretos polimetálicos do sul de Portugal. *Comum. Serv. Geol. Port.*, 65: 169-191.
- Carvalho, D., Barriga, F., & Munhá, J. (1999). Bimodal siliciclastic systems: the case of the Iberian Pyrite Belt. *Reviews in Economic Geology* 8, 375– 408.

- Carvalho, D., Correia, H. A. C., & Inverno, C. M. C. (1976). Contribuição para o conhecimento geológico do grupo de Ferreira Ficalho: suas relações com a faixa piritosa e grupo de Pulo do Lobo. *Mem. Not., Publ. Mus. Lab. Mineral. Geol. Univ. Coimbra Centro Estud. Geol.*, 145-169.
- Carvalho, D., Goinhas, J., & Schermerhorn, L. (1971). Jazigos de Ferro-Mangânês da região de Cercal-Odemira. Principais Jazigos Minerais do Sul de Portugal, por Carvalho, *I Congresso Hispano-Luso-Americano de Geologia Económica*. Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos.
- Carvalho, J. (2016). Zinc metallogenesis, and indium and selenium distribution at Neves Corvo deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal. *PhD thesis, University of Lisbon, Portugal*, 543.
- Cebriá, J. M., Lopez-Ruiz, J., Doblas, M., Martins, L. T., & Munha, J. (2003). Geochemistry of the early Jurassic Messejana–Plasencia dyke (Portugal–Spain); implications on the origin of the Central Atlantic Magmatic Province. *Journal of Petrology*, 44(3), 547-568.
- Cornell, R. M. (1991). Simultaneous incorporation of Mn, Ni and Co in the goethite (α -FeOOH) structure. *Clay Minerals*, 26(3), 427-430.
- Cornell, R.M. & Giavanoli, R. (1988). The influence of copper on the transformation of ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) into crystalline products in alkaline media. *Polyhedron* 7: 385-391.
- Cornell, R.M., Giavanoli, R. & Schneider, W. (1992). The effect of nickel on the conversion of amorphous iron (III) hydroxide into more crystalline iron oxides in alkaline media. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 53: 73-79.
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. *John Wiley & Sons*.
- Crerar, D. A., Namson, J., Chyi, M. S., Williams, L., & Feigenson, M. D. (1982). Manganiferous cherts of the Franciscan assemblage; I, General geology, ancient and modern analogues, and implications for hydrothermal convection at oceanic spreading centers. *Economic Geology*, 77(3), 519-540.
- Cronan, D. S., Glasby, G. P., Moorby, S. A., Thomson, J., Knedler, K. E., & McDougall, J. C. (1982). A submarine hydrothermal manganese deposit from the south-west Pacific island arc. *Nature*, 298(5873), 456-458.
- De Carlo, E. H., McMurthy, G. M., & Kim, K. H. (1987). Geochemistry of ferromanganese crusts from the Hawaiian Archipelago—I. Northern survey areas. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 34(3), 441-467.
- Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (1963). Rock forming minerals, non-silicates, Vol 1-5.
- Deer, W.A., Howie, R.A., & Zussman, J. (1992). Minerais constituintes das rochas – uma introdução. Tradução de C. A. R. Macedo. *Fundação Calouste Gulbenkian*, 727 pp.
- Dymond, J. (1981). Geochemistry of Nazca plate surface sediments: An evaluation of hydrothermal, biogenic, detrital, and hydrogenous sources. In *Nazca plate: Crustal formation and Andean convergence* (Vol. 154, pp. 133-174). Geological Society of America.
- Dymond, J., & Eklund, W. (1978). A microprobe study of metalliferous sediment components. *Earth and Planetary Science Letters*, 40(2), 243-251.
- Fleischer, M., Richmond, W. E., & Evans Jr, H. T. (1962). Studies of the manganese oxides. V. Ramsdellite, MnO_2 , an orthorhombic dimorph of pyrolusite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 47(1-2), 47-58.

- Frenzel, G. (1980). The manganese ore mineral. *Geology and geochemistry of manganese ores. II*, 25-290.
- Garcia, F. (1946). Minas concedidas no continente (1836-1946). *Dir. Geral Minas e Serv. Geol.*, 161p.
- Garnit, H., Kraemer, D., Bouhlef, S., Davoli, M., & Barca, D. (2020). Manganese ores in Tunisia: Genetic constraints from trace element geochemistry and mineralogy. *Ore Geology Reviews*, 103451.
- Glasby, G. P. (1988). Manganese deposition through geological time: dominance of the post-Eocene deep-sea environment. *Ore Geology Reviews*, 4(1-2), 135-143.
- Goldberg, E. D., Koide, M., Schmitt, R. A., & Smith, R. H. (1963). Rare-Earth distributions in the marine environment. *Journal of Geophysical Research*, 68(14), 4209-4217.
- Gomes, R. (1957). Jazigos ferro-manganíferos de Cercal-Odemira. *Relatório Serviço de Fomento Mineiro*, Arquivo LNEG Beja, 73p.
- Graybeal, A. L., & Heath, G. R. (1984). Remobilization of transition metals in surficial pelagic sediments from the eastern Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(5), 965-975.
- Gražulis, S., Daškevič, A., Merkys, A., Chateigner, D., Lutterotti, L., Quiros, M., Serebryanaya, N.R., Moeck, P., Downs, R.T. & Le Bail, A. (2011). Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic acids research*, 40(D1), D420-D427.
- Grill, E. V., Chase, R. L., MacDonald, R. D., & Murray, J. W. (1981). A hydrothermal deposit from Explorer Ridge in the northeast Pacific Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 52(1), 142-150.
- Gutzmer, J., & Beukes, N. J. (1995). Fault-controlled metasomatic alteration of early Proterozoic sedimentary manganese ores in the Kalahari manganese field, South Africa. *Economic Geology*, 90(4), 823-844.
- Gutzmer, J., & Beukes, N. J. (1997). Mineralogy and mineral chemistry of oxide-facies manganese ores of the Postmasburg manganese field, South Africa. *Mineralogical Magazine*, 61(405), 213-231.
- Hein, J. R., Hsueh-Wen, Y., Gunn, S. H., Gibbs, A. E., & Chung-ho, W. (1994). Composition and origin of hydrothermal ironstones from central Pacific seamounts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(1), 179-189.
- Hein, J. R., Schulz, M. S., & Kang, J. K. (1990). Insular and submarine ferromanganese mineralization of the Tonga-Lau region. *Marine Mining*, 9(3), 305-354.
- Heshmatbehzadi, K., & Shahabpour, J. (2010). Metallogeny of manganese and ferromanganese ores in baft ophiolitic Mélange, Kerman, Iran. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(2), 302-313.
- Hewett, D. F. (1964). Veins of hypogene manganese oxide minerals in the southwestern United States. *Economic Geology*, 59(8), 1429-1472.
- Hewett, D. F. (1966). Stratified deposits of the oxides and carbonates of manganese. *Economic Geology*, 61(3), 431-461.
- Hewett, D. F. (1971). Coronadite; modes of occurrence and origin. *Economic Geology*, 66(1), 164-177.
- Hewett, D. F., & Fleischer, M. (1960). Deposits of the manganese oxides. *Economic Geology*, 55(1), 1-55.

- Hewett, D. F., Fleischer, M., & Conklin, N. (1963). Deposits of the manganese oxides; supplement. *Economic Geology*, 58(1), 1-51.
- Hodkinson, R. A., Stoffers, P., Scholten, J., Cronan, D. S., Jeschke, G., & Rogers, T. D. S. (1994). Geochemistry of hydrothermal manganese deposits from the Pitcairn Island hotspot, southeastern Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(22), 5011-5029.
- Jorge, R. C. G. S. (2000). Estudo mineralógico e metalogenético do depósito manganésífero de Soloviejo, Huelva, Espanha. *Unpublished Master Thesis, University Lisboa*.
- Jorge, R. C. G. S. (2009). Caracterização petrográfica, geoquímica e isotópica dos reservatórios metalíferos crustais, dos processos de extração de metais e dos fluidos hidrotermais envolvidos em sistemas mineralizantes híbridos na Faixa Piritosa Ibérica. *Teses Doutorado, Repositório FCUL*.
- Jorge, R. C. G. S., Pinto, A. M. M., Tassinari, C. C. G., Relvas, J. M. R. S., Munhá, J., & Andrew, C. J. (2007). VHMS metal sources in the Iberian Pyrite Belt: new insights from Pb isotope data. In *Proceedings of the 9th Biennial SGA Meeting* (pp. 1097-1100).
- Jorge R.C.G.S., Relvas J.M.R.S., & Barriga F.J.A.S. (2005). Silica gel microtextures in siliceous exhalites at the Soloviejo manganese deposit, Spain. In: Mao J., Bierlein F.P. (eds) *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Kandori, K.; Nakamaoto, Y.; Yasukawa, A. & Ishikawa, T. (1998). Factors in the precipitation médium governing morphology and structure of hematite particles in forced hydrolysis reaction. *J. Colloid Interface sci.* 202: 499-506.
- Kohler, T., Armbruster, T., & Libowitzky, E. (1997). Hydrogen Bonding and Jahn-Teller Distortion in Groutite, α -MnOOH, and Manganite, γ -MnOOH, and Their Relations to the Manganese Dioxides Ramsdellite and Pyrolusite. *Journal of Solid State Chemistry*, 133(2), 486-500.
- Krauskopf, K. B. (1957). Separation of manganese from iron in sedimentary processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12(1-2), 61-84.
- Leistel, J.M., Bonijoly, D., Braux, C., Freyssinet, P., Kosakevitch, A., Leca, X., & Sobol, F. (1994). The massive sulphide deposits of the South Iberian Pyrite Province: geological setting and exploration criteria. *Doc. BRGM*, 234, 236.
- Leistel, J. M., Marcoux, E., Thiéblemont, D., Quesada, C., Sánchez, A., Almodóvar, G. R., Pascual, E., & Sáez, R. (1997). The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt Review and preface to the Thematic Issue. *Mineralium Deposita*, 33(1-2), 2-30.
- Leistel, J.M., Marcoux, E., Thiéblemont, D., Quesada, C., Sánchez, A., Ruiz de Amodóvar, G., Pascual, E., & Sáez, R. (1998). The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Mineral Deposita* 33, 2-30.
- Leitão, J. (1998). Geologia dos depósitos de sulfuretos maciços de Aljustrel. *Liv.-Guia V Cong. Nac. Geologia*, IGM, 91-100.
- Luz, F., Mateus, A., Figueiras, J., Tassinari, C. C., Ferreira, E., & Gonçalves, L. (2019). Recognizing metasedimentary sequences potentially hosting concealed massive sulfide accumulations in the Iberian Pyrite Belt using geochemical fingerprints. *Ore Geology Reviews*, 107, 973-998.
- Matos, J.X., & Filipe, A., Coord. (2013). Carta de Ocorrências Mineiras do Alentejo e Algarve à escala 1:400000, versão digital. Edição LNEG/ATLANTERRA, Lisboa. ISBN: 978-989-675-029-9,

Colaboração: D. Oliveira, C. Inverno, C. Rosa, M.J. Batista, Z. Pereira, R. Salgueiro, T. Cunha, F. Barreira.

Matos, J.X., & Rosa, C. (2001). Diagnóstico Preliminar de Minas Abandonadas – Área Sul. *Rel. Int. IGM*, 276pp.

Matos, J.X., Barriga, F., Oliveira, V., Relvas, J., Conceição, P. (2000). The structure and hydrothermal alteration of the Lagoa Salgada orebody (Iberian Pyrite Belt – Sado Tertiary Basin). In: *Volcanic Environments and Massive Sulfide Deposits. SEG/CODES International Conference Abstract Volume*, Tasmania, Australia, pp. 119-121.

Matos, J.X., Pereira, Z., Fernandes, P., Rosa, D., & Oliveira, J.T. (2010). Contribution to the understanding of the structure of Aljustrel mine Iberian Pyrite Belt, based in new palynostratigraphical data obtained in the Volcano-Sedimentary Complex and Mértola Formation. *VIII Congresso Nacional de Geologia, e-Terra*, 21, 10, 1-4.

Matos, J.X., Rosa, C., Pereira, Z. (2013). Cap. Geologia e mineralizações da região de Odemira. Livro Atas Colóquio Ignorância & Esquecimento, Coord. P. Prista, Edição Câmara Municipal de Odemira, 249-273.

Maydagán, L., Mcfarlane, C., Lentz, D., Bouhier, V., Caffè, P., Rainoldi, A. L., Pons, J., Fernández, M. L., Franchini, M., & Luna, G. (2018). Pb-Isotope and trace elements analyses by LA-Q ICPMS of Galena from Argentinian epithermal deposits: a preliminary analysis. In *15th Quadrennial International Association on the Genesis of Ore Deposits Symposium*.

McLennan, S. M. (2001). Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(4).

Mendes, M., Pereira, Z., Matos, J.X., Albardeiro, L., Morais, I., Solá, R., Salgueiro, R., Pacheco, N., Araújo, V., Inverno, C., & Oliveira, J.T. (2020). New insights on the middle Givetian/middle Frasnian palynofloras from the Phyllite-Quartzite Formation in the Neves-Corvo mine region (Iberian Pyrite Belt, Portugal). *Revue de Micropaléontologie*, Elsevier, 68 (2020) 100447, 1-13.

Mitjavila, J., Marti, J., & Soriano, C. (1997). Magmatic evolution and tectonic setting of the Iberian Pyrite Belt volcanism. *Journal of Petrology*, v. 38, n. 6, 727-755.

Monteiro, J. H., & Carvalho, D. (1987). Sea floor volcanism and polymetallic sulfide deposits in ancient active margins: the case of the Iberian Pyrite Belt. In: Teleki DG, Robson MR, Moore JR, Stockelberg von (eds) *Marine minerals. Advances in Research and Resource Assessment*. Reichel, Dordrecht.

Mookherjee, A. (1961). Distribution of minor elements in the gonditic manganese ore and its geochemical significance. *Economic Geology*, 56(4), 723-729.

Moore, W. S., & Vogt, P. R. (1976). Hydrothermal manganese crusts from two sites near the Galapagos spreading axis. *Earth and Planetary Science Letters*, 29(2), 349-356.

Moreno, C., Sierra, S., & Saez, R. (1996). Evidence for catastrophism at the Famennian-Dinantian boundary in the Iberian Pyrite Belt. In: Strogon, P., Sommerville, I.D., Jones, G.L. (Eds) Recent advances In Lower Carboniferous Geology. *Geological Society Special publication*, 107, 153-162.

Mücke, A., Dzighodi-Adjimah, K., & Annor, A. (1999). Mineralogy, petrography, geochemistry and genesis of the Paleoproterozoic Birimian manganese-formation of Nsuta/Ghana. *Mineralium Deposita*, 34(3), 297-311.

- Munhá, J. (1983a). Hercynian magmatism in the Iberian pyrite belt. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, (29), 39-81.
- Munhá, J. (1983b). Low grade regional metamorphism in the Iberian Pyrite Belt. *Comunic. Serv. Geol. Portugal*. Lisboa. T. 69 (1), 3-35.
- Munhá, J. (1990). Metamorphic evolution of the south Portuguese/Pulo do Lobo zone. In *Pre-mesozoic geology of Iberia*. Springer, Berlin, Heidelberg, 363-368.
- Munha, J., & Kerrich, R. (1980). Sea water basalt interaction in spilites from the Iberian Pyrite Belt. *Contrib Mineral Petrol*, 73, 191-200.
- Munhá, J., Barriga, F., & Kerrich, R. (1986). High 18 O ore-forming fluids in volcanic-hosted base metal massive sulfide deposits; geologic, 18 O/16 O, and D/H evidence from the Iberian pyrite belt; Crandon, Wisconsin; and Blue Hill, Maine. *Economic Geology*, 81(3), 530-552.
- Munhá, J., Fyfe, W. S., & Kerrich, R. (1980). Adularia, the characteristic mineral of felsic spilites. *Contrib Mineral Petrol*, 75, 15-19.
- Nambu, M., & Tanida, K. (1967). Manjiroite, a new manganese dioxide mineral, from Kohare Mine, Iwate Prefecture, Japan. *The Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists*, 58(2), 39-54.
- Nath, B. N., Plüger, W. L., & Roelandts, I. (1997). Geochemical constraints on the hydrothermal origin of ferromanganese encrustations from the Rodriguez Triple Junction, Indian Ocean. *Geological Society, London, Special Publications*, 119(1), 199-211.
- Neiva, J. M. (1949). Geologia dos minérios de ferro portugueses: seu interesse para a siderurgia. *Mem. Not. Pub. Mus. Mineral. Geol. Univ. Lisboa*, n26.
- Nicholson, K. (1986). Mineralogy and geochemistry of manganese and iron veins, Arndilly, Banffshire. *Scottish Journal of Geology*, 22(2), 213-224.
- Nicholson, K. (1988). An ancient manganese-iron deposit of freshwater origin, Islay, Argyllshire. *Scottish Journal of Geology*, 24(2), 175-187.
- Nicholson, K. (1992). Contrasting mineralogical-geochemical signatures of manganese oxides; guides to metallogenesis. *Economic Geology*, 87(5), 1253-1264.
- Oksuz, N. (2011). Geochemical characteristics of the Eymir (Sorgun-Yozgat) manganese deposit, Turkey. *Journal of Rare Earths*, 29(3), 287-296.
- Oliveira, J. (1983). The marine carboniferous of South Portugal: a stratigraphic and sedimentological approach. In: Lemos de Sousa, M.J., Oliveira, J.T. (Eds.), *The Carboniferous of Portugal*, *Serviços Geológicos de Portugal*, 29, 3-38.
- Oliveira, J. (1984). Carta Geologica de Portugal a escala 1:200 000. *Noticia explicativa da Folha 7*.
- Oliveira, J. (1988). Estratigrafia, sedimentologia e estrutura do *Flysch* da Formacao de Mertola, na regio de Mertola. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, 74, 3-19.
- Oliveira, J. (1990). Stratigraphy and syn-sedimentary tectonism in the South Portuguese Zone. In: Dallmeyer R.D., Martinez Garcia E., (Eds.), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*, 334-347.
- Oliveira, J., Horn, M., & Paproth, E. (1979). Preliminary note on the stratigraphy of the Baixo- Alentejo *Flysch* Group, Carboniferous of Portugal, and on the palaeogeographic development compared to

corresponding units in NorthWest Germany. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, 65, 151-168.

Oliveira, J. T., Pereira, Z., Fernandes, P. & Matos, J., (2007) – Palynostratigraphic contributions to the understanding Ossa Morena and South Portuguese Zone geology, Portugal. *CIMPLISBON'07, Field trip Book*, pp. 1-46.

Oliveira, J. T., Pereira, E., Piçarra, J. M., Young, T., & Romano, M. (1992). O Paleozóico Inferior de Portugal: síntese da estratigrafia e da evolução paleogeográfica. *Paleozóico Inferior de Ibero-América*. Universidad de Extremadura, 359-375.

Oliveira, J. T., Pereira, Z., Rosa, C., Rosa, D., & Matos, J. (2005). Recent advances in the study of the stratigraphy and the magmatism of the Iberian Pyrite Belt, Portugal. *Journal of the Virtual Explorer*, 19(9).

Oliveira, J. T., Relvas, J., Pereira, Z., Munhá, J., Rosa, C., Rosa, D., Fernandes, P., Jorge, J., Matos, J., & Pinto, Á. (2013). Geologia Sul Portuguesa, com ênfase na estratigrafia, vulcanologia física, geoquímica e mineralizações da faixa piritosa. *Geologia Pré-mesozóica de Portugal*, 1, 673-765.

Ostwald, J. (1988). Mineralogy of the Groote Eylandt manganese oxides: A review. *Ore Geology Reviews*, 4(1-2), 3-45.

Ostwald, J. (1993). Manganese oxide mineralogy, petrography and genesis, Pilbara manganese group, Western Australia. *Mineralium Deposita*, 28(3), 198-209.

Ostwald, J., & England, B. M. (1989). Chalcophanite from Davis River, Western Australia-new chemical compositions. *Aust. Mineral.*, 4, 109-113.

Owen, R. M., & Olivarez, A. M. (1988). Geochemistry of rare earth elements in Pacific hydrothermal sediments.

Pack, A., Gutzmer, J., Beukes, N. J., Van Niekerk, H. S., & Hoernes, S. (2000). Supergene ferromanganese wad deposits derived from Permian Karoo strata along the late cretaceous–mid-tertiary African land surface, Ryedale, South Africa. *Economic Geology*, 95(1), 203-220.

Pereira, Z. (1999). Palinoestratigrafia do Sector Sudoeste da Zona Sul Portuguesa. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, 86, 25–57.

Pereira, M.F., Chichorro, M., Johnston, S., Gutiérrez-Alonso, G., Silva, J., Linnemann, U., Hofmann, M., & Drost, K. (2012). The missing Rheic Ocean magmatic arcs: provenance analysis of Late Paleozoic sedimentary clastic rocks of SW Iberia. *Gondwana Research* (22), 882–891.

Pereira, Z., Matos, J. X., Fernandes, P., & Oliveira, J. T. (2007). Devonian and Carboniferous palynostratigraphy of the South Portuguese Zone, Portugal: an overview.

Pereira, Z., Matos, J. X., Fernandes, P., & Oliveira, J. T. (2008a). New data on the late Famennian miospore assemblage of the Cercal Anticline, westernmost Iberian Pyrite Belt area, Portugal. In *12th International Palynological Congress, IPC-XII 2009, 8th International Organisation of Palaeobotany Conference, IOPC-VIII 2008*.

Pereira, Z., Matos, J. X., Fernandes, P., & Oliveira, J.T. (2008b). Palynostratigraphy and Systematic Palynology of the Devonian and Carboniferous Successions of the South Portuguese Zone, Portugal. *Memória N.º 34 do INETI*, 1-176.

- Pereira, Z., Matos, J. X., Fernandes, P., Jorge, R. C. G. S., & Oliveira, J. T. (2010). Qual a idade mais antiga da Faixa Piritosa? Nova idade Givetiano inferior para o Grupo Filito-Quartzítico (Anticlinal de S. Francisco da Serra, Faixa Piritosa). In *VIII Congresso Nacional de Geologia*, 12-14.
- Pereira, Z., Pacheco, N., & Oliveira, J.T. (2004). A case of applied palynology: dating the lithological succession of the Neves-Corvo mine, Iberian Pyrite Belt, Portugal. In: *Proceedings of the XVth ICCP Stratigraphy*. WONG, TH. E (ed.). R. D. Academy Arts and Sciences, pp. 345-354.
- Pérez-Cáceres, I., Simancas, J. F., Martínez Poyatos, D., Azor, A., & González Lodeiro, F. (2016). Oblique collision and deformation partitioning in the SW Iberian Variscides. *Solid Earth*, 7(3), 857-872.
- Peters, T. (1988). Geochemistry of manganese-bearing cherts associated with Alpine ophiolites and the Hawasina formations in Oman. *Marine Geology*, 84(3-4), 229-238.
- Pharoe, B. K., Evdokimov, A. N., Gembitskaya, I. M., & Bushuyev, Y. Y. (2020). Mineralogy, Geochemistry and Genesis of the Post-Gondwana Supergene Manganese Deposit of the Carletonville-Ventersdorp Area, North West Province, South Africa. *Ore Geology Reviews*, 103-372.
- Plimer, I. R., & de Carvalho, D. (1982). The geochemistry of hydrothermal alteration at the Salgadinho copper deposit, Portugal. *Mineralium Deposita*, 17(2), 193-211.
- Post, J. E. (1999). Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(7), 3447-3454.
- Post, J. E., & Appleman, D. E. (1988). Chalcophanite, $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; new crystal-structure determinations. *American Mineralogist*, 73(11-12), 1401-1404.
- Post, J. E. & Bish, D. L. (1989) in *Modern Powder Diffraction*, eds. Bish, D. L. & Post, J. E. (Mineral. Soc. of Am., Washington, DC), Rev. in *Mineralogy* 20, 277–308.
- Post, J. E., Von Dreele, R. B. & Buseck, P. R. (1982) *Acta Crystallogr. B* **38**, 1056–1065.
- Quesada, C. (1998). A reappraisal of the structure of the Spanish segment of the Iberian Pyrite Belt. *Mineral Deposita*, 33, 31-44.
- Ramdohr, P. (1975). Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. *Akademic-Verlag, Berlin*, 1277.
- Relvas, J. (1991). Estudo Geológico e Metalogenético da Área de Gavião, Baixo Alentejo: *Unpublished MSc. thesis, Portugal, University of Lisbon*, 1-248.
- Relvas, J. (2000). Geology and metallogenesis at the Neves-Corvo deposits, Portugal. *Tese de Doutoramento, Unidade de Lisboa*, 335.
- Relvas J.M.R.S., Barriga, F.J.A.S., Ferreira, A., Noiva, P.C., Pacheco, N., & Barriga, G. (2006). Hydrothermal alteration and mineralization in the Neves-Corvo volcanic-hosted massive sulfide deposit, Portugal: I. Geology, Mineralogy, and Geochemistry. *Economic Geology*, 101-4: 753-790.
- Relvas, J. M. R. S., Jorge, R. C. G. S., Pinto, A. M. M., Carvalho, J., Marques, A. F. A., Gaspar, M., Barriga, F. J. A. S., & Rosa, C. (2009). Recent Advances in Understanding Mineralizing Processes in the Iberian Pyrite Belt. In P. J. Williams et al. (Eds.), *Smart Science for Exploration and Mining*, Published by *Economic Geology Research Unit*, James Cook University, Townsville, Australia, 481-483.

- Relvas, J. M. R. S., Jorge, R. C. G. S., Pinto, A. M. M., Matos, J. X., Rosa, C. J., & Barriga, F. J. A. S. (2007). As Mineralizações da Faixa Piritosa e sua Importância Económica. *II Encontro de Professores de Geociências do Alentejo e Algarve - Geologia, Mineralizações e Biodiversidade na Faixa Piritosa*, 9.
- Relvas J.M.R.S., Tassinari, C.C.G., & Barriga, F.J.A.S. (2001). Multiple sources for oreforming fluids in the Neves-Corvo VHMS deposit on the Iberian Pyrite Belt (Portugal): strontium, neodymium and lead isotope evidence. *Mineralium Deposita*, Vol. 36, pp. 416-427.
- Ribeiro, A., & Silva, J. (1983). Structure of the South Portuguese Zone. In: The Carboniferous of Portugal; Lemos de Sousa M., Oliveira, J. T., (eds.). *Mem. Serv. Geol. Portugal*, Lisboa 29, pp. 83- 89.
- Ribeiro, A., Iglesias, M., Ribeiro, M., & Pereira, E. (1983b). Modèle géodynamique des Hercynides Ibériques. *Comun Sery Geol Port* 69 (2): 291–293.
- Ribeiro, A., Munhá, J., Dias, D., Mateus, A., Pereira, E., Ribeiro, L., Fonseca, P., Araújo, A., Oliveira, J.T., Romão, J., Chaminé, H., Coke, C., & Pedro, J. (2007). Geodynamic evolution of the SW Europe Variscides. *Tectonics* 26, TC6009.
- Ribeiro, A., Quesada, C., & Dallmeyer, R. (1990). Geodynamic evolution of the Iberian Massif. In *Pre-mesozoic geology of Iberia* (pp. 399-409). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Rosa, C., Matos, J., & Pereira, Z. (2013). Geologia e mineralizações da região de Odemira. *Colóquio Ignorância e Esquecimento – Odemira 2013*, 39.
- Rosa, C., McPhie, J., & Relvas, J. (2010). Type of volcanoes hosting the massive sulfide deposits of the Iberian Pyrite Belt. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 194, 107-126.
- Rosa, C., McPhie, J., Relvas, J., Pereira, Z., Oliveira, T., & Pacheco, N. (2008). Facies analyses and volcanic setting of the giant Neves Corvo massive sulphide deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal. *Mineralium Deposita*, 43: 449–466.
- Rosa, C., Oliveira, V., Matos, J., Martins, L., & Oliveira, J. (2001). Mapa metalogenético do Sul de Portugal, esc. 1/500000. *IGM*.
- Rösler, H. J. (1984). Lehrbuch der Mineralogie. *VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig*, 833.
- Routhier, P., Aye, F., Boyer, C., Lecolle, M., Moliere, P., Picot, P., & Roger, G. (1980). Le ceinture sud-ibérique a amas sulfures dans sa partie espagnole méridionale. *Memoire du BRGM* 94, 265.
- Roy, S. (1981). Manganese deposits. *Academic press*.
- Roy, S. (1988). Manganese metallogenesis: A review. *Ore Geology Reviews*, 4(1-2), 155-170.
- Roy, S. (1997). Genetic diversity of manganese deposition in the terrestrial geological record. *Geological Society, London, Special Publications*, 119(1), 5-27.
- Roy, S. (2006). Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system. *Earth-Science Reviews*, 77(4), 273-305.
- Ruhlin, D. E., & Owen, R. M. (1986). The rare earth element geochemistry of hydrothermal sediments from the East Pacific Rise: Examination of a seawater scavenging mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(3), 393-400.

- Ruiz de Almodóvar, G., Pascual, E., Marcoux, E., Saez, R. & Toscano, M. (1994). Mineralogia de las zonas de alteracion cloríticas asociadas a los sulfuros masivos del Lrea de Aznalcólar. *Bol. Soc. Esp. Min.*, 17: 163-165.
- Sáez, R., Almodóvar, G. R., & Pascual, E. (1996). Geological constraints on massive sulphide genesis in the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews*, 11(6), 429-451.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., & Almodóvar, G. R. (1999). The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita*, 34(5-6), 549-570.
- Salem, I. A., Ibrahim, M. E., & Abd El Monsef, M. (2012). Mineralogy, geochemistry, and origin of hydrothermal manganese veins at Wadi Maliek, Southern Eastern Desert, Egypt. *Arabian journal of geosciences*, 5(3), 385-406.
- Sanchez-Espana, J., Velasco, F., Boyce, A. J., & Fallick, A. E. (2003). Source and evolution of ore-forming hydrothermal fluids in the northern Iberian Pyrite Belt massive sulphide deposits (SW Spain): evidence from fluid inclusions and stable isotopes. *Mineralium Deposita*, 38(5), 519-537.
- Şaşmaz, A., Türkyilmaz, B., Öztürk, N., Yavuz, F., & Kumral, M. (2014). Geology and geochemistry of Middle Eocene Maden complex ferromanganese deposits from the Elazığ–Malatya region, eastern Turkey. *Ore Geology Reviews*, 56, 352-372.
- Schermerhorn, L. (1971). An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. *Bol. Geol. Min. España*, 82/3-4, 239-268.
- Schermerhorn, L. & Staton, W. (1969). Folded over- thrusts at Aljustrel (South Portugal). *Geol. Mag.*, London, vol. 106, pp. 130-141.
- Schermerhorn, L., Priem, H. N. A., Boelrijk, N. A. I. M., Hebeda, E. H., Verdurmen, E. T., & Verschure, R. H. (1978). Age and origin of the Messejana dolerite fault-dike system (Portugal and Spain) in the light of the opening of the North Atlantic Ocean. *The Journal of Geology*, 86(3), 299-309.
- Schott, J. J., Montigny, R., & Thuizat, R. (1981). Paleomagnetism and potassium-argon age of the Messejana Dike (Portugal and Spain): angular limitation to the rotation of the Iberian Peninsula since the Middle Jurassic. *Earth and Planetary Science Letters*, 53(3), 457-470.
- Scott, K. M. (1986). Elemental partitioning into Mn- and Fe-oxides derived from dolomitic shale-hosted Pb-Zn deposits, northwest Queensland, Australia. *Chemical Geology*, 57(3-4), 395-414.
- Silva, F. (1956). Géologie et genèse des gisements de manganèse du “Baixo Alentejo”. Portugal: *Est. Not. Trab. Serv. Fomento Mineiro*, v. XI, 146-183.
- Silva, J., Oliveira, J., Ribeiro, A., & Dallmeyer, R. (1990). South Portuguese Zone. Structural outline. *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*, 6(3), 348-363.
- Strauss, G. K. (1970). Sobre la geologia de la provincia piritifera del Suroeste de la Peninsula Iberica y de sus yacimientos, en especial sobre la mina de Lousal (Portugal). *Mem. Inst. Geol. Min. Esp.*, Torno, 77: 266 pp.
- Strunz, H. (1970). Mineralogische Tabellen. *Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Portig K. G., Leipzig*, 621.
- Strunz, H. (1978). Klockmann’s Lehrbuch der Mineralogie. *Ferd. Enke Verlag, Stuttgart*, 876.
- Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1985). The continental crust: its composition and evolution.

- Thein, J. (1990). Paleogeography and geochemistry of the “Cenomano-Turonian” formations in the manganese district of Imini (Morocco) and their relation to ore deposition. *Ore geology reviews*, 5(4), 257-291.
- Tornos, F. (2006). Environment of formation and Styles of volcanogenic massive sulfides: The Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews*, 28, 259-307.
- Toth, J. R. (1980). Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron. *Geological Society of America Bulletin*, 91(1), 44-54.
- Usui, A., & Mita, N. (1995). Geochemistry and mineralogy of a modern buserite deposit from a hot spring in Hokkaido, Japan. *Clays and Clay Minerals*, 43(1), 116-127.
- Usui, A., & Someya, M. (1997). Distribution and composition of marine hydrogenetic and hydrothermal manganese deposits in the northwest Pacific. *Geological Society, London, Special Publications*, 119(1), 177-198.
- Vandenbergh, R.E.; Verbeeck, A.E.; De Grave, E. & Stiers, W. (1986). Fe Mossbauer effect study of Mn-substituted goethite and hematite. *Hyperfine Interactions* 29: 1157-1160.
- Van der Woude, J. H. A., De Bruyn, P. L., & Pieters, J. (1984). Formation of colloidal dispersions from supersaturated iron (III) nitrate solutions. III. Development of goethite at room temperature. *Colloids and surfaces*, 9(2), 173-188.
- Varentsov, I.M. (1996). Manganese Ores of Supergene Zone: Geochemistry of Formation Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, 356.
- Vassileva, M., Dobrev, S., & Kolkovski, B. (2004). Chalcophanite and coronadite from Au-polymetallic Madjarovo deposit, Eastern Rhodopes. *Annual of University of Mining and Geology, Part I, Geology and Geophysics*, 47, 57-62.
- Vaughan, D. J., & Craig, J. R. (1994). *Ore microscopy and ore petrography*. Wiley.
- Vegas, R., Munoz, M. (1976). El Contacto entre las zonas Surportuguesa y Ossa-Morena en el SW de Espana. Una nueva interpretation. *Comum. Sery. Geol. Port.*, 60, 31–51.
- Von Stackelberg, U., Marchig, V., Müller, P., & Weiser, T. (1990). Hydrothermal mineralization in the Lau and North Fiji basins. *Geol. Jahrb., Reihe D*, 92, 547-613.

12 Anexos

Anexo 1 – Dados e mapas referentes às mineralizações da Faixa Cercal-Odemira

Tabela 12.1 - Mineralizações filonianas da região Cercal-Odemira (adaptado de Garcia, 1946, Gomes, 1957 e Matos et al., 2013).

Nº	Mina	Minério
1	Atalaia	Fe, Mn
2	Herdade da Tanganheira	Fe, Mn
3	Cerro dos Currais (Herdade Serra de Cima)	Fe, Mn
4	Serra de Cima	Fe, Mn
5	Monte da Herdade Sobroso	Fe, Mn
6	Herdade da Casa Velha	Ba
7	Ferrenho do Norte	Fe, Mn
8	Pedra Longa da Cabeça da Cabra	Fe, Mn
9	Herdade Bemparece e Ferrenho	Fe, Mn
10	Poço das Pias	Fe, Mn
11	Herdade das Pias	Fe, Mn
12	Cerro do Curral (Herdade Casa Velha)	Fe, Mn
13	Pedras Furadas (Herdade da Ameixeirinha)	Fe, Mn
14	Cerro da Rocha	Fe, Mn
15	Cerro do Pinheiro da Bela Vista	Fe, Mn
16	Serra do Lagar da Bela Vista	Fe, Mn
17	Toca do Mocho	Fe, Mn
18	Serra da Mina	Fe, Mn
19	Herdade do Sodo	Fe, Mn
20	Serra das Tulhas	Fe, Mn
21	Herdade das Sesmarias	Fe, Mn
22	Herdade da Mandurelha	Fe, Mn
23	Cerro do Pinheiro (Herdade das Abertas)	Fe, Mn
24	Geralda (Herdade da Castanheira)	Fe, Mn
25	Fonte Santa de Baixo	Fe, Mn
26	Cerro da Fonte Santa de Cima	Fe, Mn
27	Serra do Rosalgar	Fe, Mn
28	Cela de Cima	Fe, Mn
29	Vale de Porcas de Baixo	Fe, Mn
30	João Pinheiro (Herdade do Raco de Cima)	Fe, Mn
31	Curral do Raco de Baixo	Fe, Mn
32	Moinho das Maroteiras	Fe, Mn
33	Malhão das Maroteiras	Fe, Mn
34	Cerro das Pedras das Maroteiras	Fe, Mn
35	Cerro do Marco (Courela da Caldeira)	Fe, Mn
36	Cerro do Vento	Fe, Mn
37	Cerro da Relva da Corte	Fe, Mn
38	Herdade do Montinho	Fe, Mn
39	Raco de Baixo	Fe, Mn
40	Cerro da Figueira	Fe
41	Nascedios	Fe

42	Serra Comprida	Fe
43	Penedo Amarelo	Fe
44	Cerro da Serpe	Fe
45	Cabeço do Coelho	Fe
46	Trajanitos	Fe, Mn
47	Herdade de Trajanes	Fe, Mn
48	Cerro das Balas	Fe, Mn
49	Courela da Ferrarias	Fe, Mn
50	Moinho Velho	Fe, Mn
51	Barbanche	Fe, Mn
52	Cerro do Vale de Estaquinhas	Fe, Mn
53	Corrego da Achada	Fe, Mn
54	Cerro do Pinheiro	Fe, Mn
55	Rocio da Arramada	Fe, Mn
56	Cerro do Moinho da Toca do Mocho	Fe, Mn
57	Herdade da Corte Pinheiro	Fe, Mn
58	Furivas da Varejeira	Fe, Mn
59	Água Sobreiro e Escabelada	Fe, Mn
60	Courela de Manuel Manços	Fe, Mn
61	Fonte Ferrenha	Fe, Mn
62	Herdade da Caldeira	Fe, Mn
63	Herdade de Vale de Beja	Fe, Mn
64	Cerro dos Tremoços	Fe, Mn
65	Herdade das Pedras Negras	Fe, Mn
66	Cerro da Tojeira	Fe, Mn
67	Cerro dos Ossos	Fe, Mn
68	Serra da Velha e da Caniveta	Fe, Mn
69	Herdade do Carapeto	Fe, Mn
70	Vale de Bejinha	Fe, Mn
71	Herdade das Cortinhas	Fe, Mn
72	Carrasqueira	Fe, Mn
73	Corrego das Batatas	Fe, Mn
74	Cerro da Extrema	Fe, Mn
75	Cerro do Seixo Branco	Fe, Mn
76	Herdade da Ataboeira	Fe, Mn
77	Cerro do Bufardo	Fe, Mn
78	Cerro do Curral Velho	Fe, Mn
79	Serra dos Algares	Fe, Mn
80	Azambujeira	Fe, Mn
81	Pedras Negras	Fe, Mn
82	Mesa da Lage	Fe, Mn
83	Courela dos Gaviões	Fe, Mn
84	Herdade das Gomesianas	Fe, Mn
85	Cerro dos Conqueiros (herdade dos Peitais)	Fe, Mn
86	Herdade dos Ameixiais de Baixo	Fe, Mn
87	Herdade dos Pendões	Fe, Mn

88	Cerro do Telégrafo (Herdade do Sol Posto)	Fe, Mn
89	Mesa do Roncão	Fe, Mn
90	Corrego do Castanheiro e Portela do Ferrenho	Fe, Mn
91	Cerro dos Lopes (Herdade do Telheirinho, Vale Cortiça)	Fe, Mn
92	Cerro Grande	Fe, Mn
93	Barranco Salgado	Fe, Mn
94	Cerro das Pedras (Herdade do Telheirinho)	Fe, Mn
95	Mesa do Chocalinho	Fe
96	Cerro das Cabeças Gordas	Fe, Mn
97	Portela do Deserto (Herdade da Quinta)	Fe, Mn
98	Herdade da Alcaria da Vaca	Fe, Mn
99	Herdade do Malhão da Silveira	Fe, Mn
100	Cerro do Mercador (Herdade da Derroca)	Fe, Mn
101	Cerro das Pedras	Fe, Mn
102	Bica dos Besteiros	Fe, Mn
103	Cerro da Cabeça do Monte e Malhada das Colmeias	Fe, Mn
104	Pedras Pardas (Herdade da Fonte da Telha)	Fe, Mn
105	Corrego das Pedras (Herdade Rodrigo Afonso)	Fe, Mn
106	Cerro do Monte (Herdade das Urgueiras)	Fe, Mn
107	Corrego das Pedras (Herdade Vale do Homem)	Fe, Mn
108	Machadinhas	Fe, Mn
109	Cerro do Monte (Herdade do Corrego Fundo)	Fe, Mn
110	Cerro do Cavalo (Herdade do Carvalhal de Marreiros)	Fe, Mn
111	Cerro do Malhão (Herdade do Sobralinho)	Fe, Mn
112	Pedreneiras (Herdade de Vale de Covas)	Fe, Mn
113	Cerca de António Vicente	Fe, Mn
114	Herdade de Água de Peixes	Fe, Mn
115	Cerro do Monte (Herdade da Choça)	Fe, Mn
116	Vale de Água da Charneca	Fe, Mn
117	Cerro das Pedras Pretas e Samocal	Fe, Mn
118	Cerro do Folhado	Fe, Mn
119	Cerro da Cabeça Gorda (Herdade do Outeiro)	Fe, Mn
120	Herdade da Moita Velha	Fe, Mn
121	Cerro da Malhada (Herdade da Moita)	Fe, Mn
122	Canto da Mesa	Fe
123	Chaparral de Baixo	Fe, Mn
124	Cerro do Vale da Casa Nova da Galé	Fe, Mn
125	Herdade da Maceira	Fe, Mn
126	Cerro do Gaviao (Herdade das Cachopas)	Fe, Mn
127	Herdade do Vale de Água da Serra	Fe, Mn
128	Monte do Pisco (Herdade do Ameixial)	Fe, Mn
129	Torgal	Pb, Zn, Ag

Tabela 12.2 - Análises de QRT de minério ferro-manganesífero, colhido em diferentes galerias, poços e sondagens, dos sectores da Serra da Mina e Toca do Mocho (Adaptado de Almeida, 1945; Gomes, 1957). Teores médios de Fe_2O_3 , MnO , P , S , Al_2O_3 .

Mina	Local da colheita	Elemento (teor médio%)					
		Fe_2O_3	MnO	P	S	SiO_2	Al_2O_3
Serra da Mina	Galeria do Norte	54.27	10.30	0.12	0.29	21.72	-
	Galeria nº1	67.55	9.88	-	-	10.5	-
	Galeria nº2	63.19	9.30	-	-	14.4	-
	Galeria nº3	Tecto	67.11	10.15	0.23	0.36	4.65
		Muro	68.97	9.15	0.14	0.41	5.62
	Galeria nº5	60.89	15.25	0.09	0.46	6.78	-
	Galeria nº6	Desmonte 1	64.44	10.78	0.13	0.24	5.53
		Desmonte 3	65.54	15.42	0.08	0.21	3.67
		Nicho s/ desmonte 1	78.69	7.21	0.21	0.23	2.19
	Galeria nº7	67.91	12.65	-	-	6	-
	Galeria nº8	Nível superior	65.11	9.99	0.25	0.1	12.42
		Nível intermédio	66.57	10.74	0.26	0.16	8.82
		Nível inferior	46.30	2.06	0.205	0.185	42.515
	Galeria nº9	Nível intermédio	61.42	14.91	0.24	0.2	8.745
		Nível inferior	69.40	12.65	0.265	0.145	6.04
	Poço inclinado nº3	Até aos 20 m	69.64	12.42	0.2	0.1	3.75
		dos 20 m ao fundo	70.90	10.68	0.23	0.17	3.7
	Poço inclinado nº9	Desmonte 1	64.91	14.94	0.16	0.41	5.64
		Desmonte 2	71.84	13.60	0.18	0.1	4.31
		Desmonte 3	72.69	13.62	0.18	0.15	2.46
Toca do Mocho	Poço nº1	Poço	66.80	12.69	0.1	0.49	4.71
		Muro	63.24	12.45	0.04	0.45	9.65
		Tecto	71.00	14.68	0.37	0.21	3.35
	Poço nº2	62.05	11.10	0.32	0.16	8.9	3
	Poço nº4	73.46	9.05	0.06	0.1	6.7	-
	Poço nº8	69.05	9.43	0.34	0.09	9	1.4
	Sanja nº2	73.46	12.73	0.03	0.18	3.04	-
	Sanja nº5	60.43	12.32	0.5	0.14	7.23	-
	Poço inclinado nº1	68.41	17.43	0.3	0.11	2.59	-
	Sanja nº9	70.17	8.84	0.34	0.18	3.9	-
	Sondagem 4	63.55	19.43	0.285	0.66	11.5	2.2

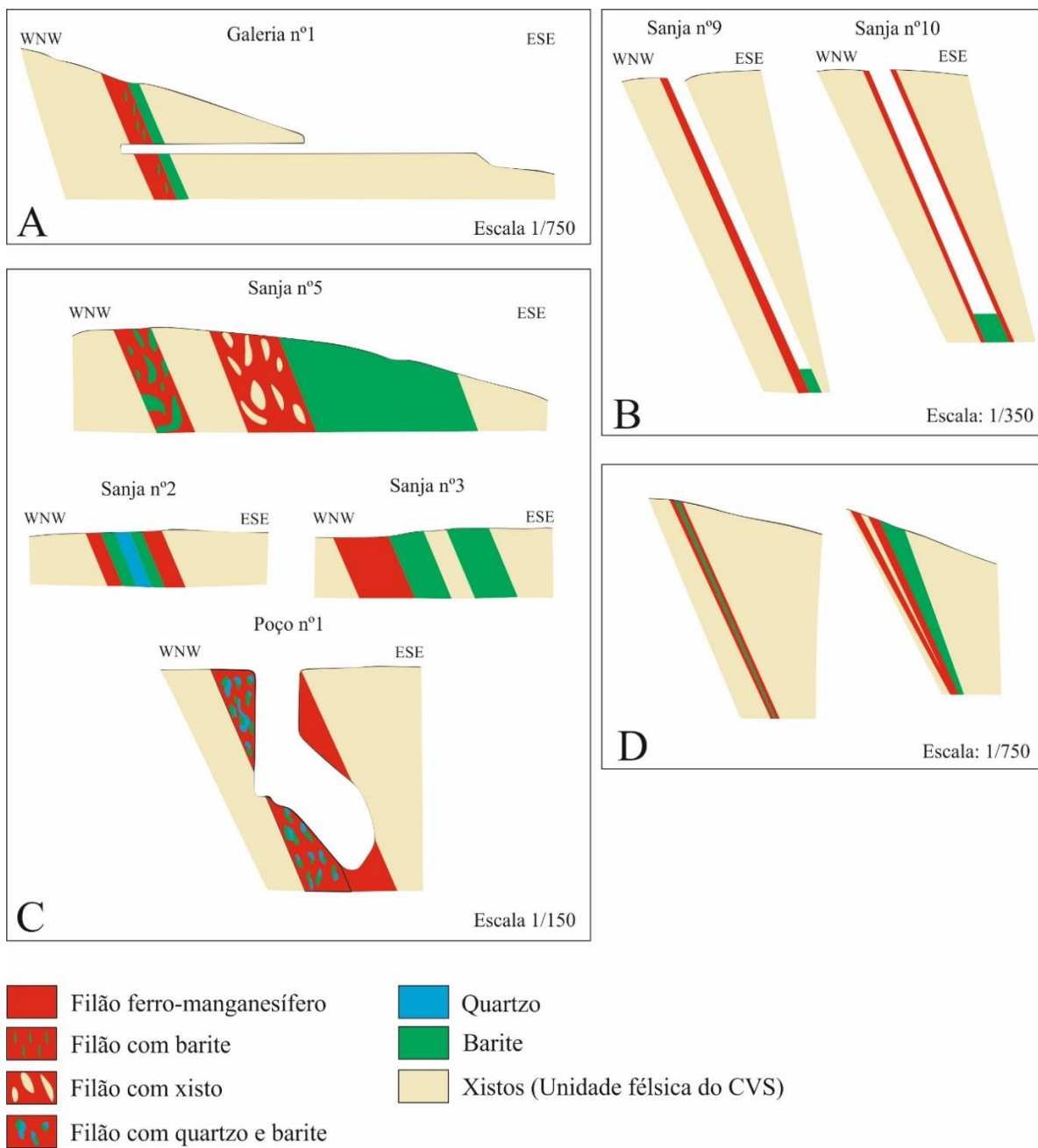


Figura 12.1 - Cortes geológicos da mina de Serra das Tulas (adaptado de Gomes, 1957). Litologias indicadas conforme a bibliografia.


Aluv.	Depósito de aluvião	
TER	Cobertura terciária	
S11	Pelitos (argilitos, siltitos, bandados e <i>lapili</i>)	Formação de S.Luís
S13	Tufitos (<i>lapili</i> (a) e debris flow (b))	
T2a	Tufo cinza	Unidade Vulcânica Félsica Superior
T2b	Tufo	
T2c	Tufo <i>lapili</i>	
T2g	Tufo aglomerado	
T2h	Felsito recristalizado	
T1a	Vulcanitos indiferenciados	Unidade Vulcânica Félsica Inferior
T1b	Tufos	
T1c	Tufos <i>Lapili</i>	
T1d	Tufo aglomerado	
T1f	Felsitos (pórfiros felsítico, felsófiro)	
T1g	Lavas	
	Filão Ferro-manganesífero (Toca do Mocho, Serra da Mina e Herdade da Mandurelha)	
	Zona de corta	
	Filão de quartzo e manganês	
	Filão de quartzo	
	Falha observada	
	Falha provável	

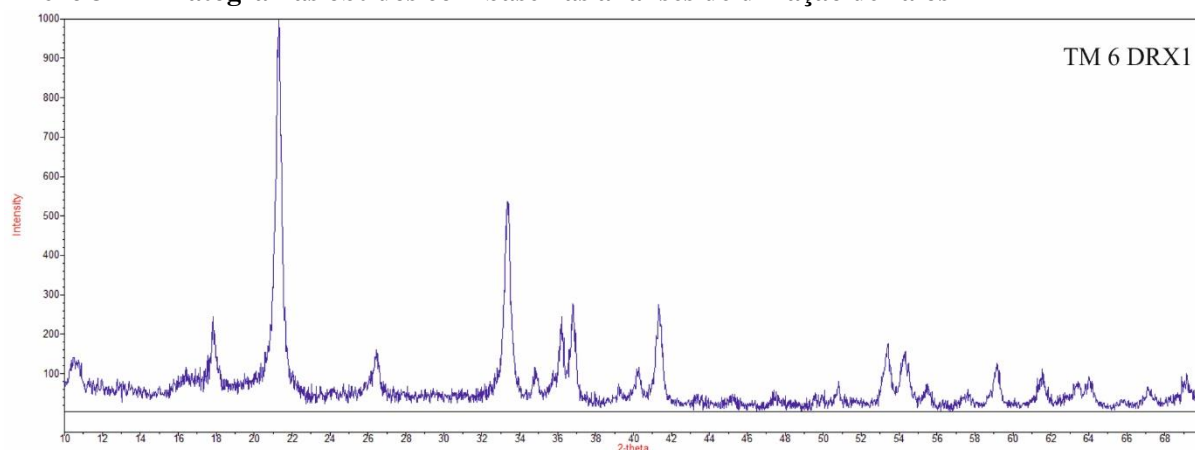
Figura 12.2 – Mapa geológico das concessões da Toca do Mocho e Serra da Mina (escala 1:5000), estando representadas as zonas de corta a amarelo, e a localização dos afloramentos estudados e da amostragem realizada (Adaptado de Gomes, 1957 e Albardeiro, 1998. Litologias indicadas conforme a bibliografia. Coordenadas Hayford-Gauss, Lisboa IPCC em metros.

Anexo 2 – Difração de raios-X

Tabela 12.3 - Condições analíticas das análises de difração de raios-X (Departamento de Química da FCUL).

<i>Comment</i>	<i>knife baixa, slit 1/4</i>
<i>Measurement Date/Time</i>	04-09-2018 12:57:28
<i>Operator</i>	FCUL
<i>Raw Data Origin</i>	XRD measurement (*.XRDML)
<i>Scan Axis</i>	Gonio
<i>Start Position [°2Th.]</i>	2.0080
<i>End Position [°2Th.]</i>	69.9740
<i>Step Size [°2Th.]</i>	0.0170
<i>Scan Step Time [s]</i>	40.0050
<i>Scan Type</i>	<i>Continuous</i>
<i>PSD Mode</i>	<i>Scanning</i>
<i>PSD Length [°2Th.]</i>	2.12
<i>Offset [°2Th.]</i>	0.0000
<i>Divergence Slit Type</i>	<i>Fixed</i>
<i>Divergence Slit Size [°]</i>	0.2393
<i>Specimen Length [mm]</i>	10.00
<i>Measurement Temperature [°C]</i>	25.00
<i>Anode Material</i>	Cu
<i>Generator Settings</i>	40 kV, 30 mA
<i>Goniometer Radius [mm]</i>	240.00
<i>Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]</i>	91.00
<i>Incident Beam Monochromator</i>	No
<i>Spinning</i>	No

Anexo 3 – Difractogramas obtidos com base nas análises de difração de raios-X

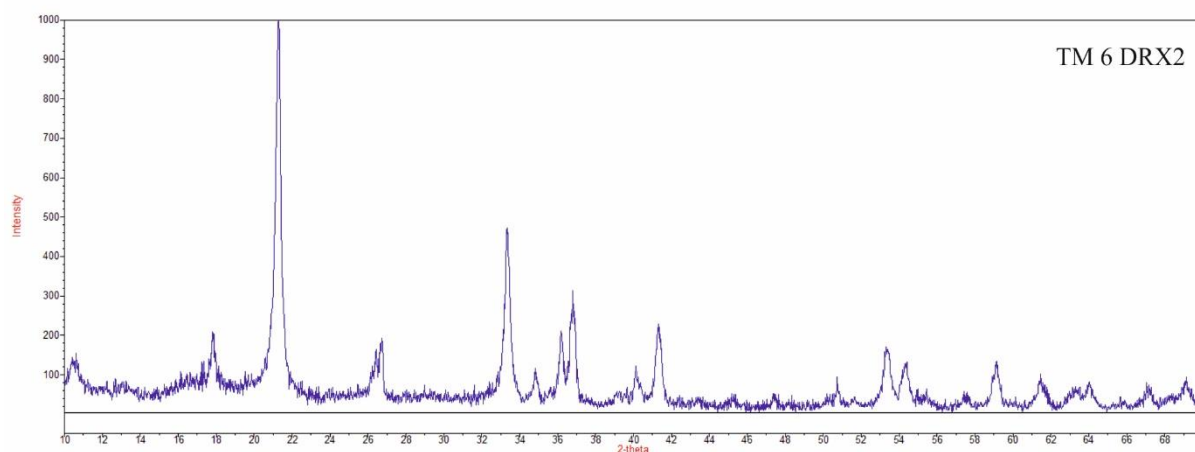


Minerais identificados:

Goethite

Hematite

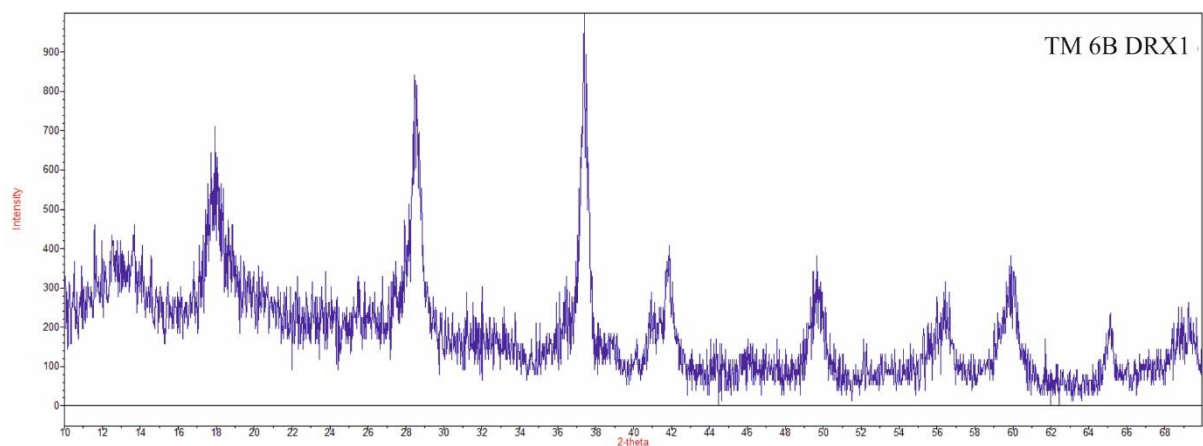
TM 6 DRX1					
d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)
8.532	13	2.295	7	1.687	16
5.242	11	2.237	12	1.655	7
4.962	25	2.183	27	1.560	13
4.168	100	2.083	5	1.506	11
3.368	16	2.009	5	1.463	7
2.684	54	1.917	6	1.454	9
2.577	11	1.796	7	1.391	5
2.479	5	1.714	18	1.357	9
2.440	28				



Minerais identificados:

Goethite

TM 6 DRX2					
d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)
8.483	14	2.293	6	1.685	13
5.217	10	2.245	12	1.655	6
4.979	21	2.184	23	1.560	13
4.172	100	2.081	4	1.507	10
3.331	19	2.006	5	1.468	7
2.684	47	1.916	5	1.453	8
2.577	10	1.798	9	1.394	7
2.482	21	1.717	17	1.358	9
2.440	31				

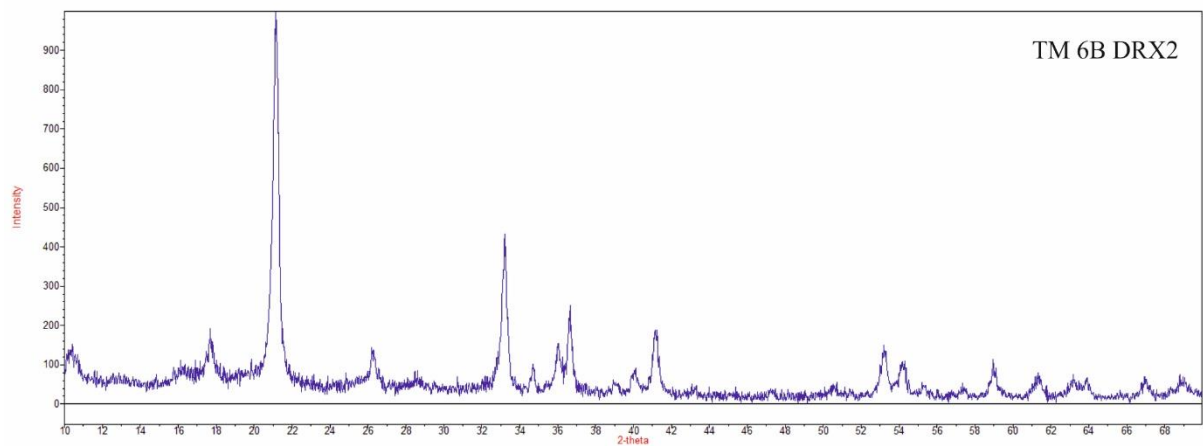


Minerais identificados:

Criptomelano

Pirolusite

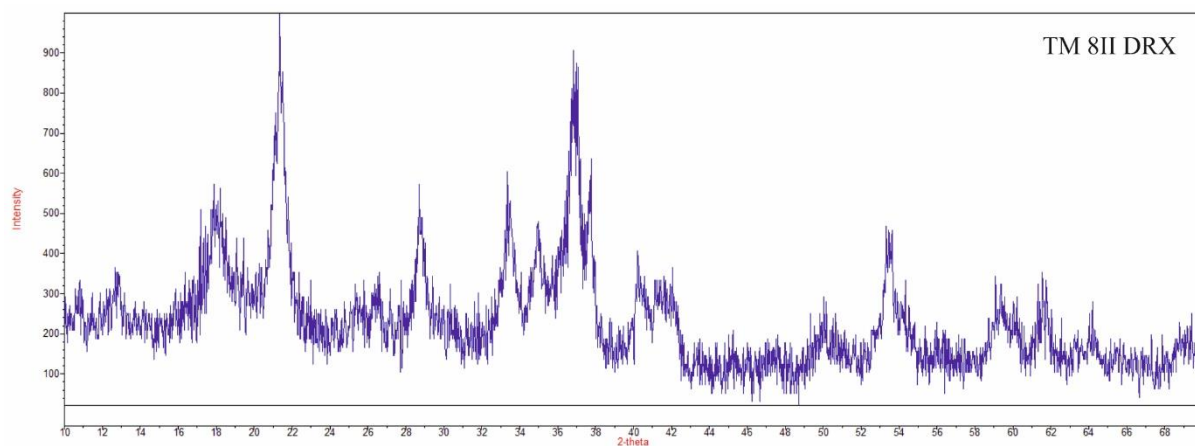
TM 6B DRX1					
d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)
7.635	46	2.403	100	1.630	32
7.064	43	2.203	29	1.543	38
6.468	46	2.154	41	1.503	17
4.946	71	1.841	34	1.431	24
3.134	84	1.753	17	1.355	26



Minerais identificados:

Goethite

TM 6B DRX2					
d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)
8.466	14	2.453	25	1.657	5
5.414	10	2.296	5	1.565	11
5.012	17	2.246	9	1.509	7
4.199	100	2.187	19	1.467	6
3.391	14	2.092	4	1.455	7
2.698	41	1.808	5	1.396	7
2.584	10	1.720	15	1.359	7
2.491	15	1.687	11		

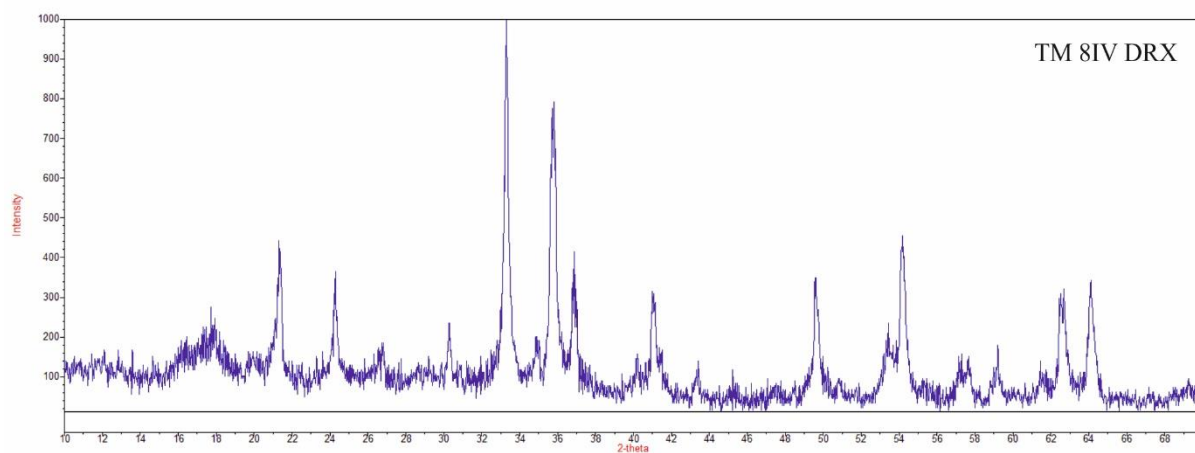


Minerais identificados:

Goethite

Criptomelano

TM 8II DRX					
d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)
8.185	33	2.563	48	1.717	47
6.975	36	2.438	91	1.687	33
4.870	56	2.380	64	1.555	32
4.156	100	2.240	41	1.506	35
3.512	32	2.153	32	1.450	28
3.108	57	1.821	29	1.356	22
2.684	60				

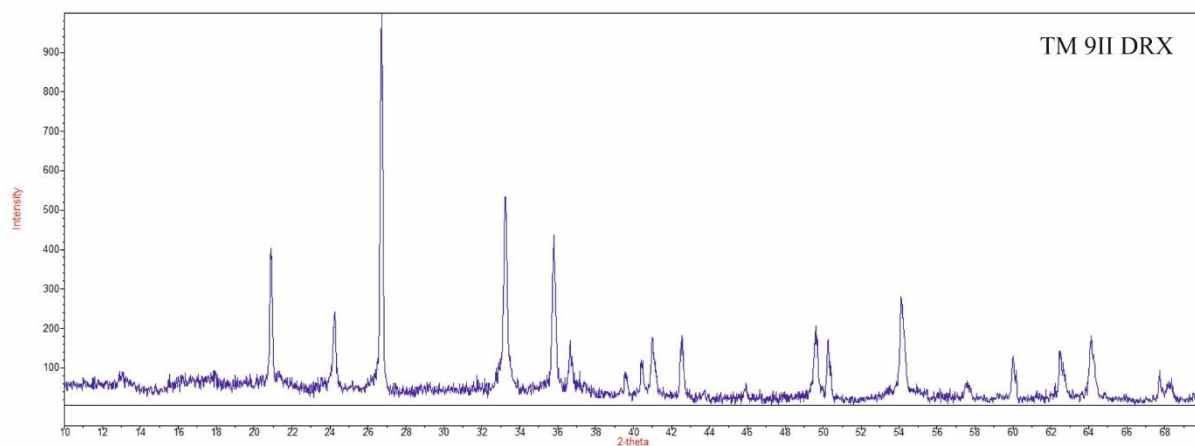


Minerais identificados:

Hematite

Goethite

TM 8IV DRX					
d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)
5.381	20	2.512	78	1.691	46
5.001	28	2.435	42	1.611	15
4.168	44	2.250	15	1.597	15
3.663	37	2.199	31	1.559	18
3.334	19	2.082	14	1.508	14
2.951	24	2.004	12	1.481	32
2.690	100	1.838	35	1.451	34
2.572	20	1.714	24		

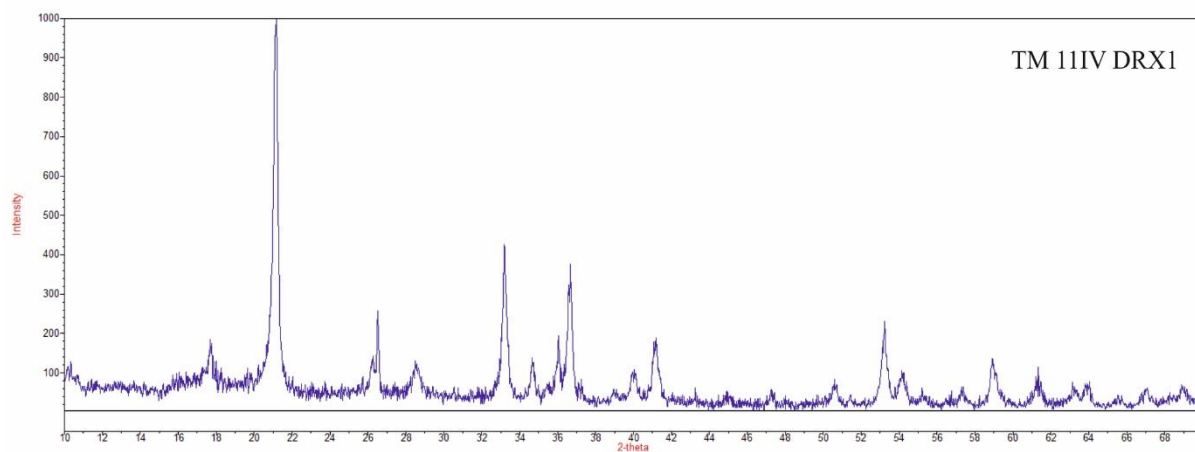


Minerais identificados:

Hematite

Quartzo

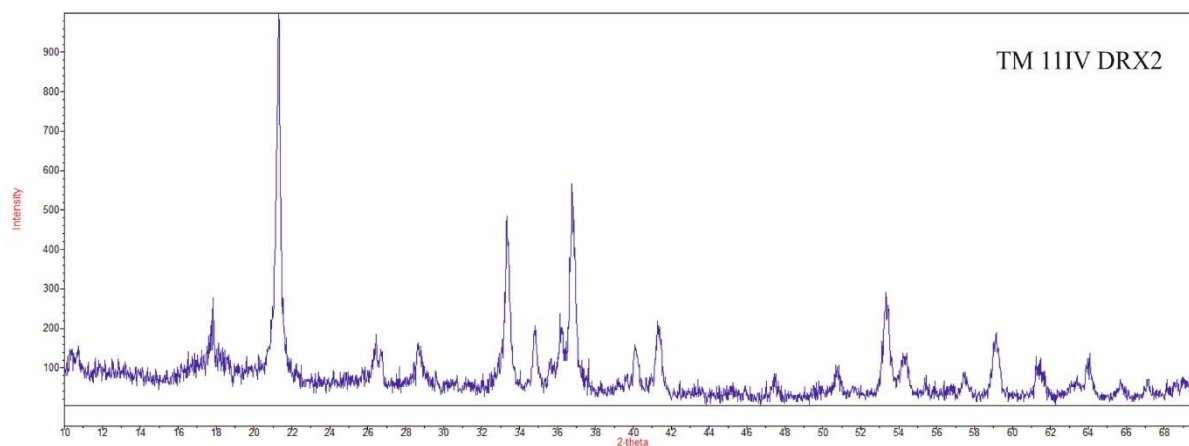
TM 9II DRX					
d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)
4.251	40	2.231	12	1.601	6
3.666	24	2.199	18	1.540	13
3.334	100	2.123	18	1.485	14
2.695	53	1.975	6	1.451	18
2.506	44	1.836	21	1.382	9
2.449	17	1.814	17	1.374	7
2.277	9	1.694	28		



Minerais identificados:

Goethite

TM 11V DRX1					
d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)
8.548	13	2.586	14	1.693	11
5.394	10	2.490	19	1.662	6
5.007	18	2.250	11	1.565	12
4.195	100	2.190	19	1.510	11
3.391	14	2.090	4	1.471	8
3.361	26	1.922	6	1.452	8
3.123	12	1.802	8	1.394	6
2.698	43	1.719	23	1.360	7

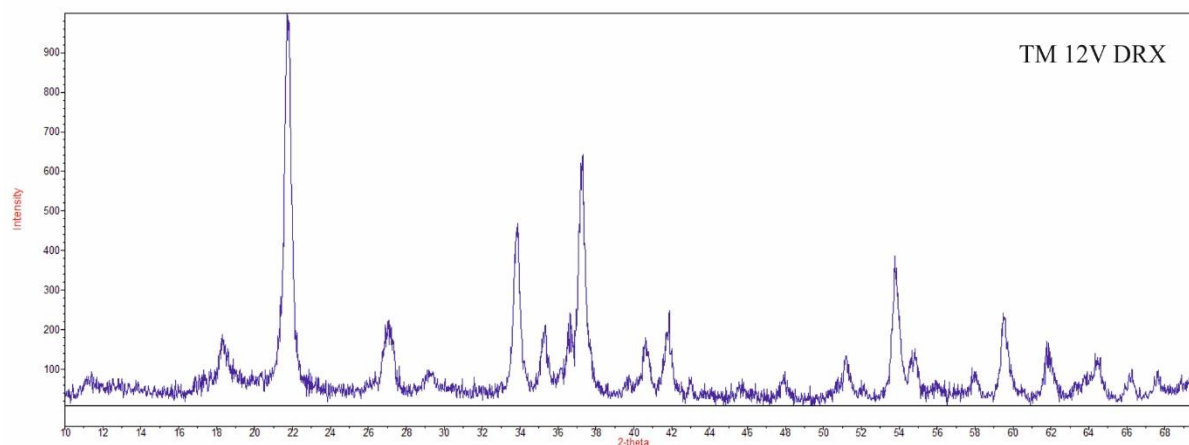


Minerais identificados:

Goethite

TM 11V DRX2

d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)
8.581	15	2.483	24	1.685	14
5.362	14	2.443	57	1.656	8
4.968	28	2.247	16	1.561	19
4.168	100	2.186	22	1.512	13
3.368	19	2.082	7	1.465	8
3.338	15	1.913	9	1.452	14
3.112	16	1.794	11	1.392	7
2.685	49	1.717	29	1.360	8
2.620	21				

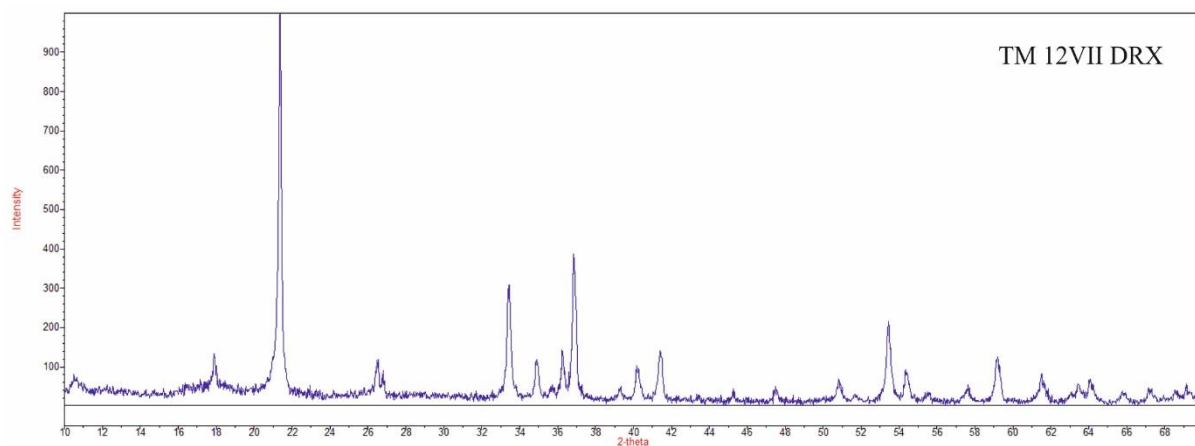


Minerais identificados:

Goethite

TM 12V DRX

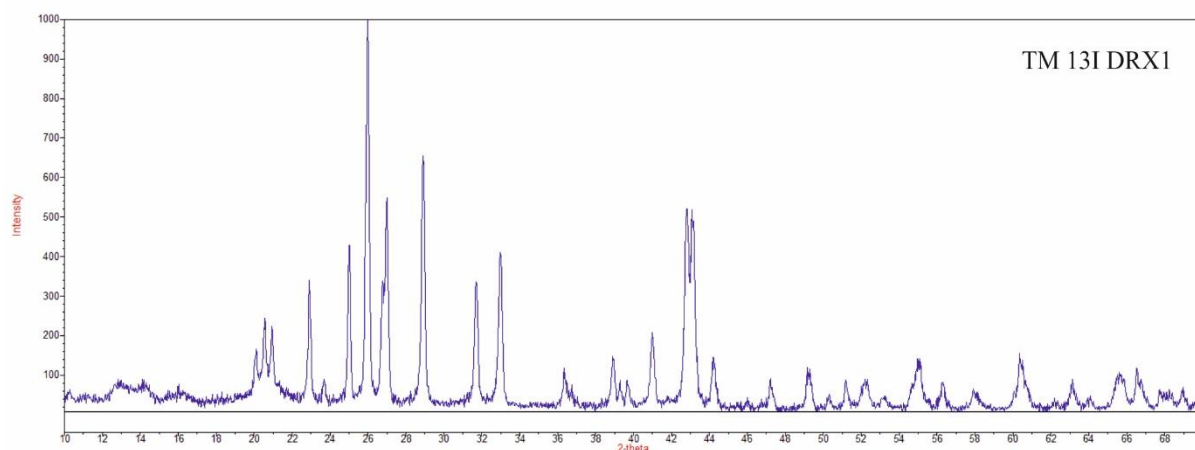
d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)
4.849	19	2.266	9	1.593	10
4.088	100	2.219	18	1.552	24
3.290	22	2.155	25	1.498	17
3.064	10	2.105	8	1.447	14
2.644	47	1.895	9	1.409	10
2.536	21	1.783	13	1.384	10
2.451	24	1.704	39	1.350	11
2.407	64	1.678	15		



Minerais identificados:

Goethite

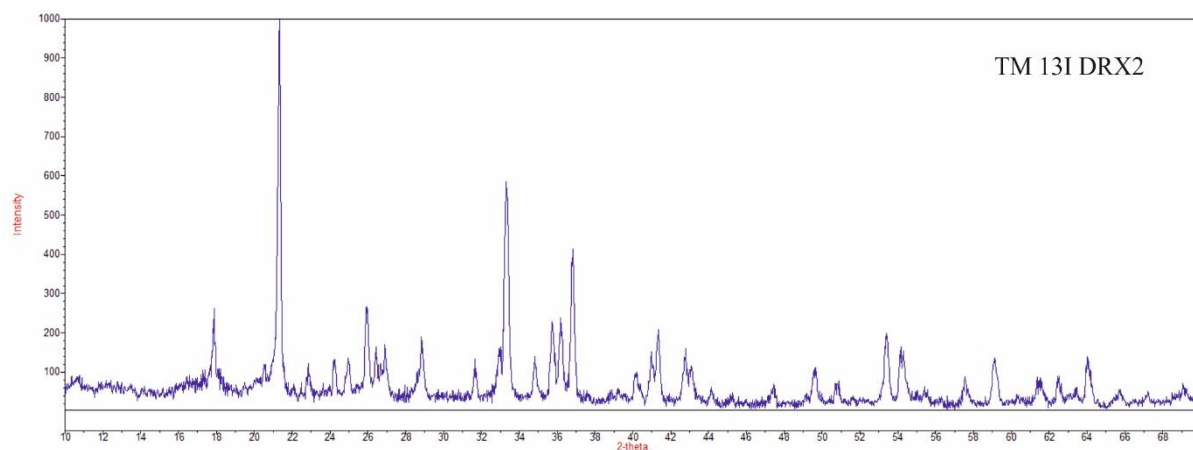
TM 12VII DRX					
d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)
8.418	8	2.478	14	1.598	5
5.414	6	2.439	39	1.560	13
4.951	13	2.244	10	1.506	8
4.153	100	2.179	14	1.465	6
3.356	12	1.913	5	1.452	7
3.324	9	1.795	7	1.418	4
2.679	31	1.713	22	1.392	5
2.569	12	1.687	9	1.358	6



Minerais identificados:

Barite

TM 13I DRX1					
d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)
8.581	6	2.820	34	1.783	9
6.900	9	2.714	41	1.750	9
6.276	9	2.470	12	1.722	4
5.528	8	2.313	15	1.669	14
4.410	17	2.292	9	1.633	8
4.312	23	2.271	9	1.591	6
4.239	22	2.199	21	1.532	16
3.877	34	2.112	52	1.472	9
3.754	9	2.098	52	1.422	11
3.559	43	2.046	14	1.404	12
3.427	100	1.923	9	1.379	6
3.300	55	1.851	12	1.361	7
3.085	65	1.812	5		



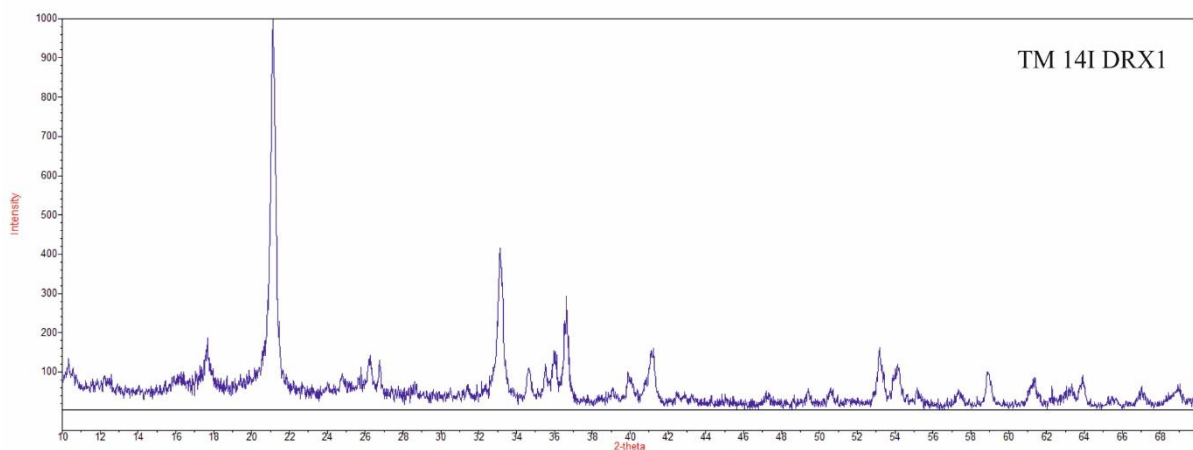
Minerais identificados:

Goethite

Hematite

Barite

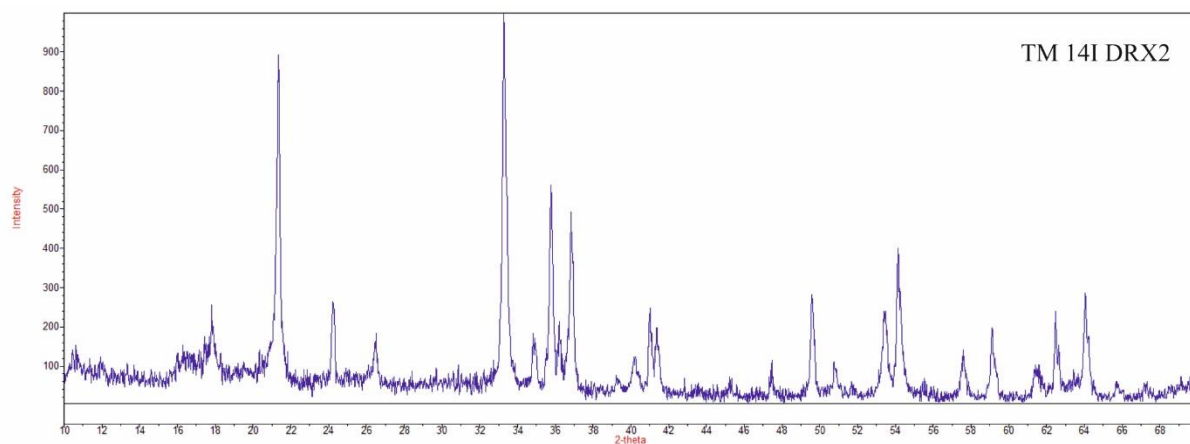
TM 13I DRX2					
d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)
8.215	9	2.574	14	1.834	11
4.957	26	2.510	23	1.799	7
4.164	100	2.481	24	1.715	20
3.887	12	2.438	40	1.692	16
3.675	13	2.240	10	1.600	9
3.567	13	2.201	15	1.561	14
3.429	27	2.182	21	1.510	9
3.371	16	2.111	16	1.486	9
3.312	17	2.097	11	1.453	14
3.093	19	2.049	6	1.420	6
2.824	13	1.915	7	1.359	7
2.687	57				



Minerais identificados:

Goethite

TM 14I DRX1					
d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)
8.548	13	2.586	11	1.722	15
7.225	9	2.525	12	1.693	12
5.401	10	2.490	15	1.663	6
5.024	16	2.451	29	1.605	5
4.203	100	2.259	10	1.566	10
3.587	10	2.187	16	1.510	9
3.388	14	1.919	5	1.456	9
3.326	13	1.843	6	1.395	6
2.703	42	1.802	6	1.359	7

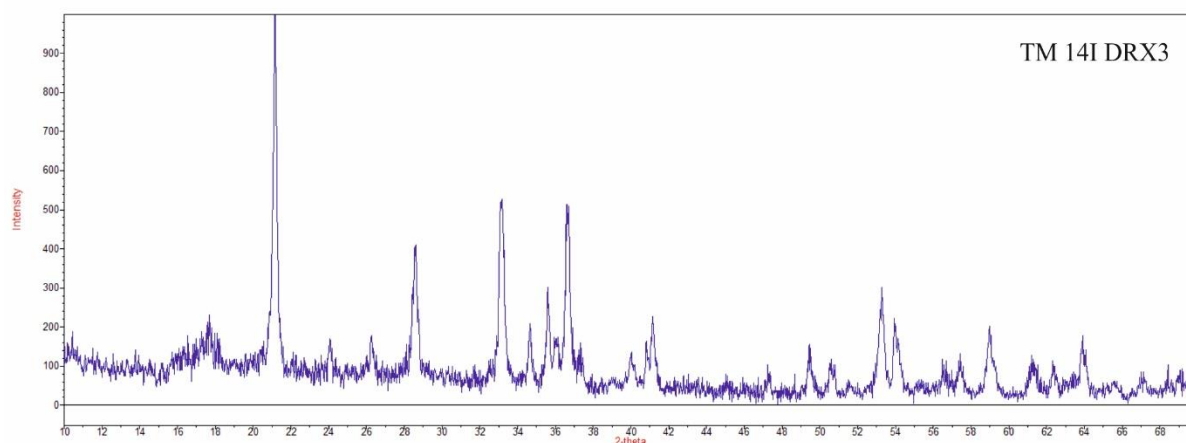


Minerais identificados:

Goethite

Hematite

TM 14I DRX2					
d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)
8.323	15	2.439	49	1.715	24
5.542	13	2.295	8	1.693	40
4.973	26	2.242	12	1.599	14
4.156	89	2.198	25	1.561	20
3.672	26	2.181	20	1.508	10
3.361	18	2.004	7	1.485	24
2.691	100	1.914	11	1.452	29
2.574	18	1.838	28	1.420	6
2.507	56	1.797	11	1.390	6
2.479	21				

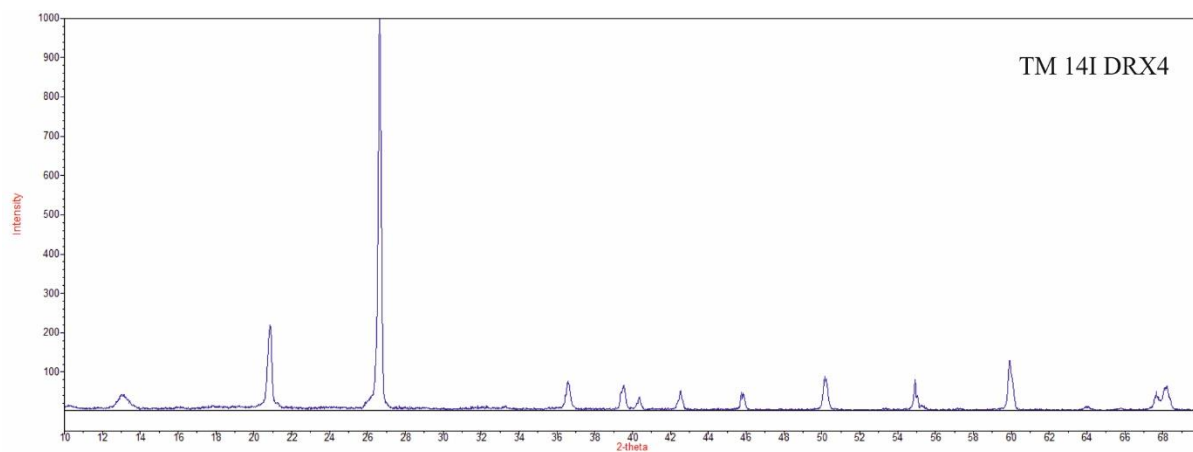


Minerais identificados:

Goethite

Hematite

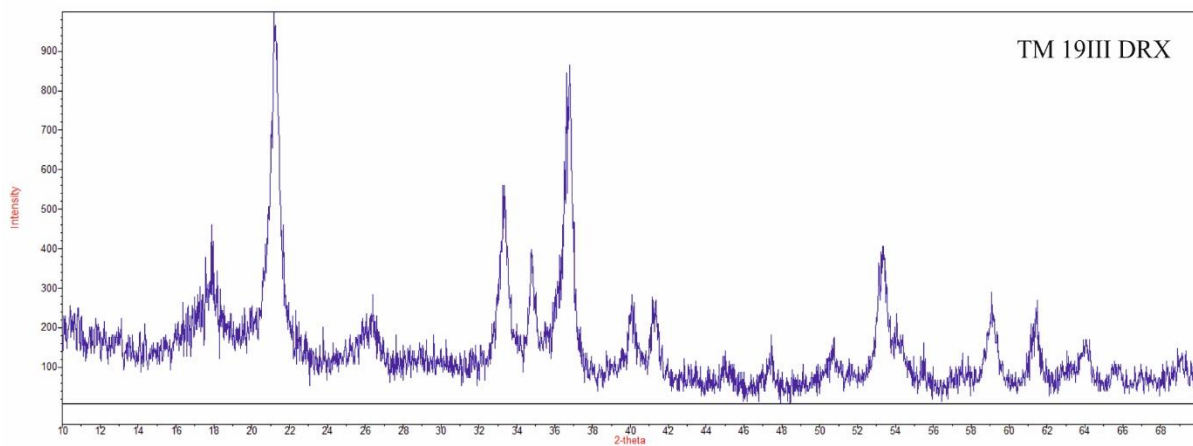
TM 14I DRX3					
d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)
8.466	19	2.453	51	1.698	22
5.007	23	2.406	16	1.628	12
4.199	100	2.251	14	1.603	13
3.696	17	2.209	17	1.565	20
3.388	18	2.192	23	1.513	13
3.119	41	1.922	10	1.489	11
2.698	53	1.842	16	1.456	18
2.586	21	1.802	12	1.395	8
2.520	30	1.773	7	1.370	10
2.497	17	1.718	30	1.356	9



Minerais identificados:

Quartzo

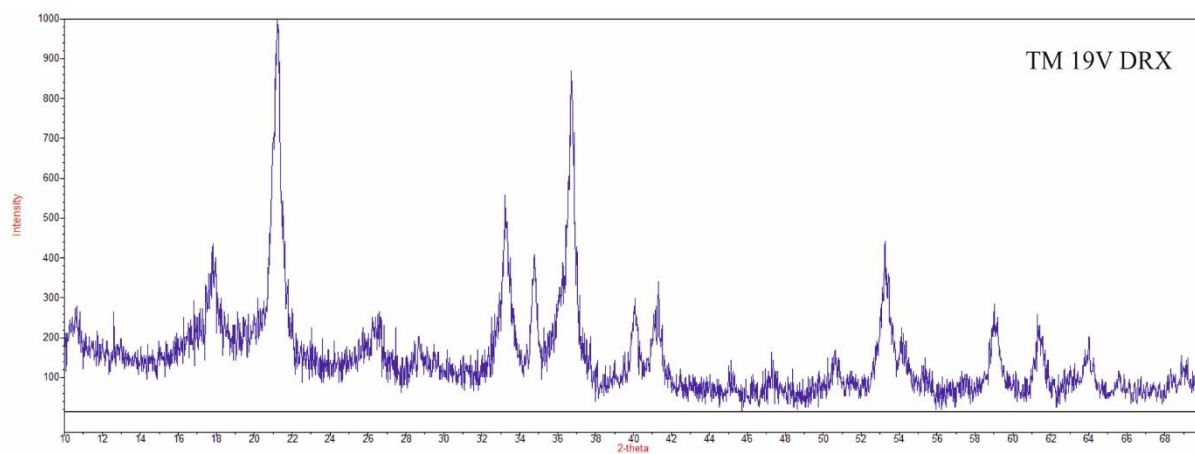
TM 14I DRX4					
d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)
6.794	4	2.233	4	1.542	13
4.255	22	2.123	5	1.454	1
3.341	100	1.978	5	1.384	5
2.454	8	1.817	9	1.374	6
2.277	7	1.670	8		



Minerais identificados:

Goethite

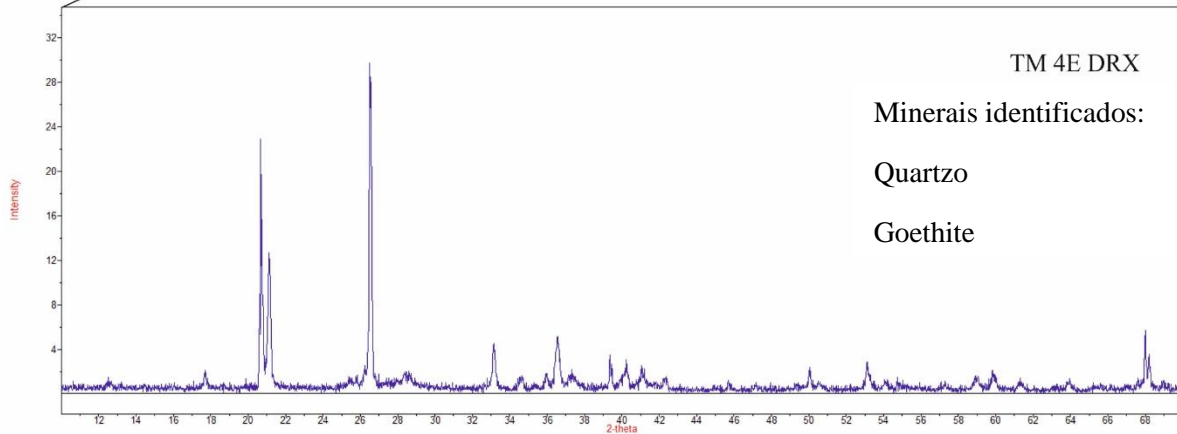
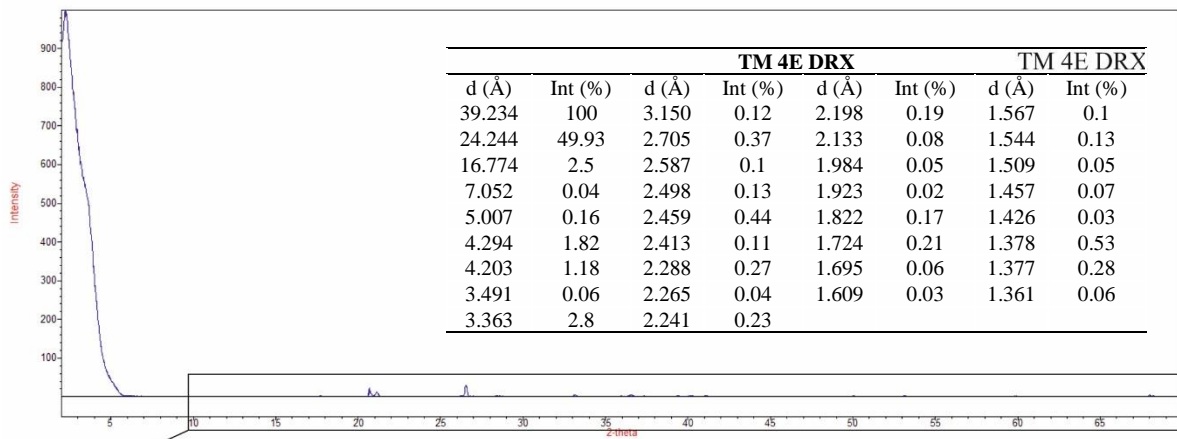
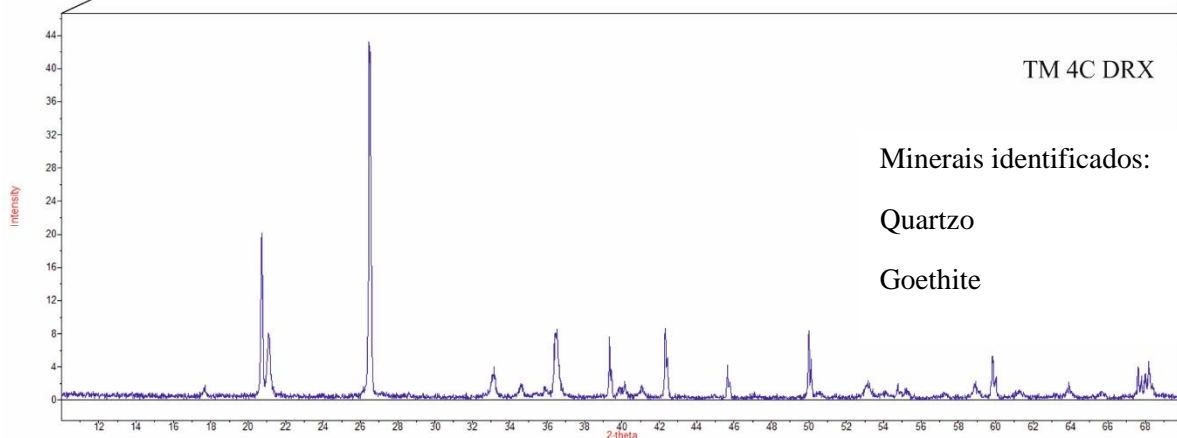
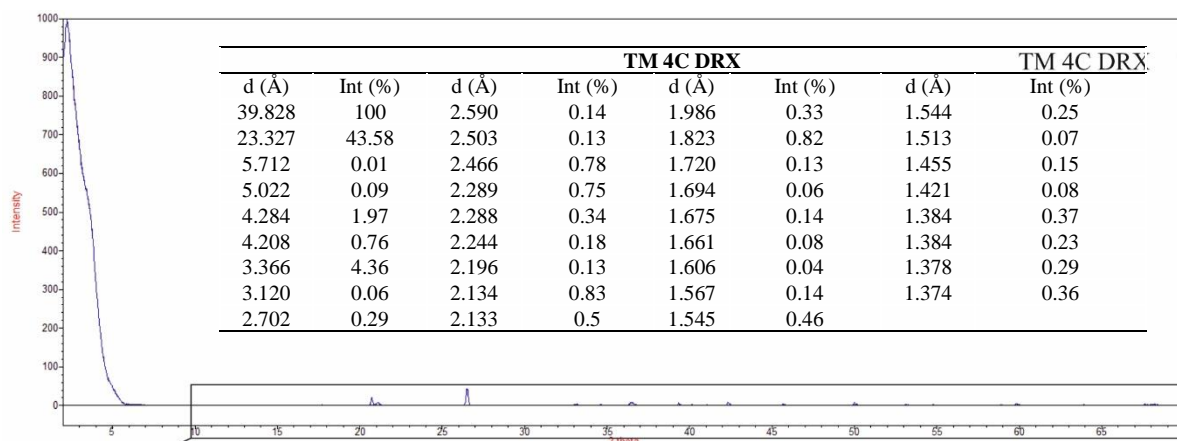
TM 19III DRX					
d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)
4.957	46	2.247	28	1.655	16
4.191	100	2.191	28	1.562	29
3.373	28	2.004	11	1.507	27
2.691	56	1.915	18	1.455	17
2.579	40	1.797	18	1.421	11
2.440	86	1.717	41	1.362	15

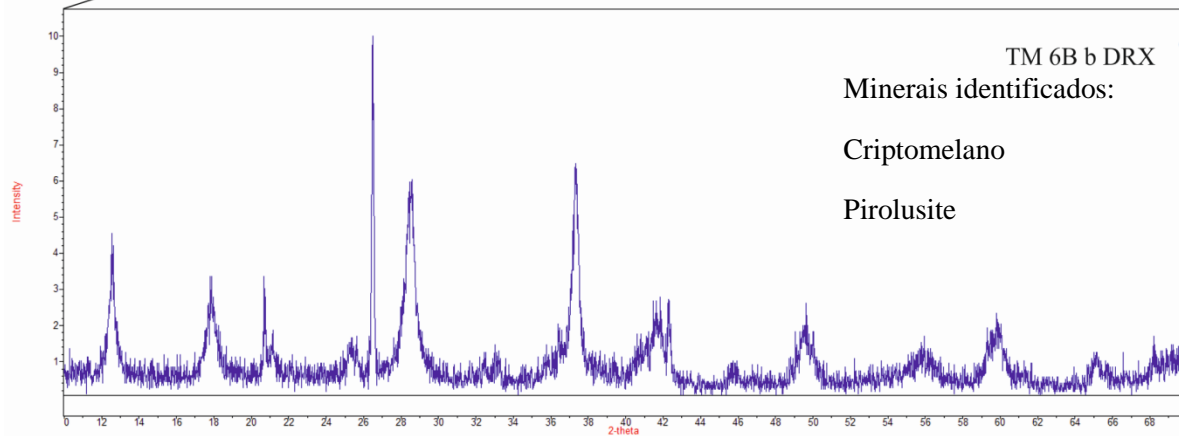
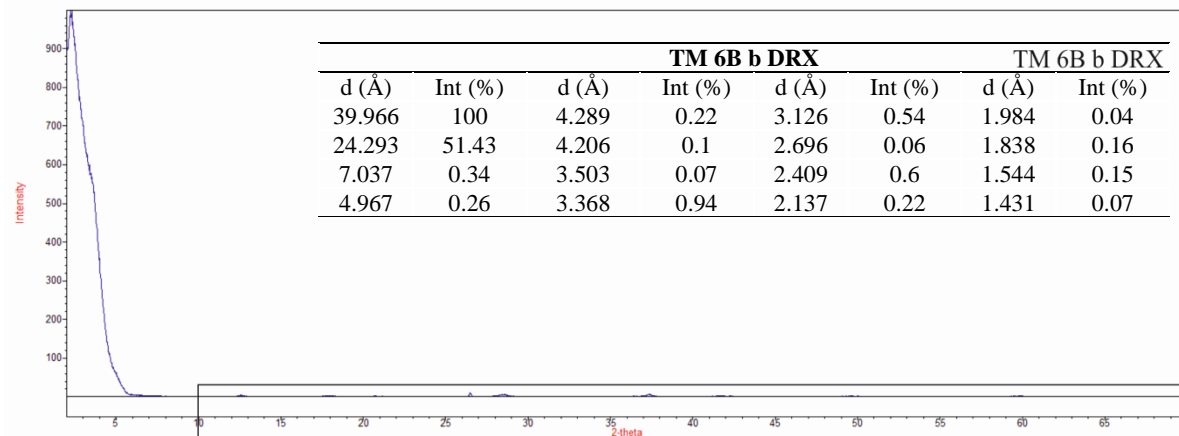
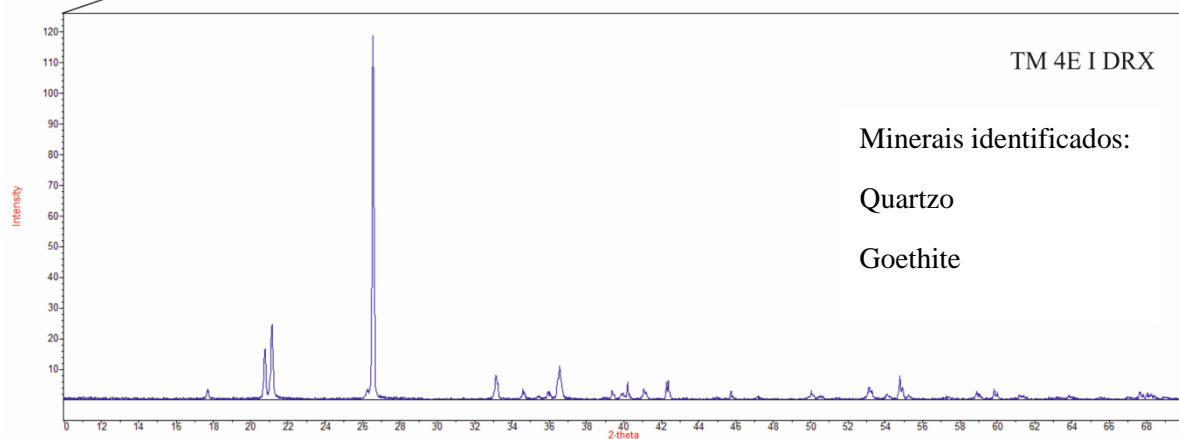
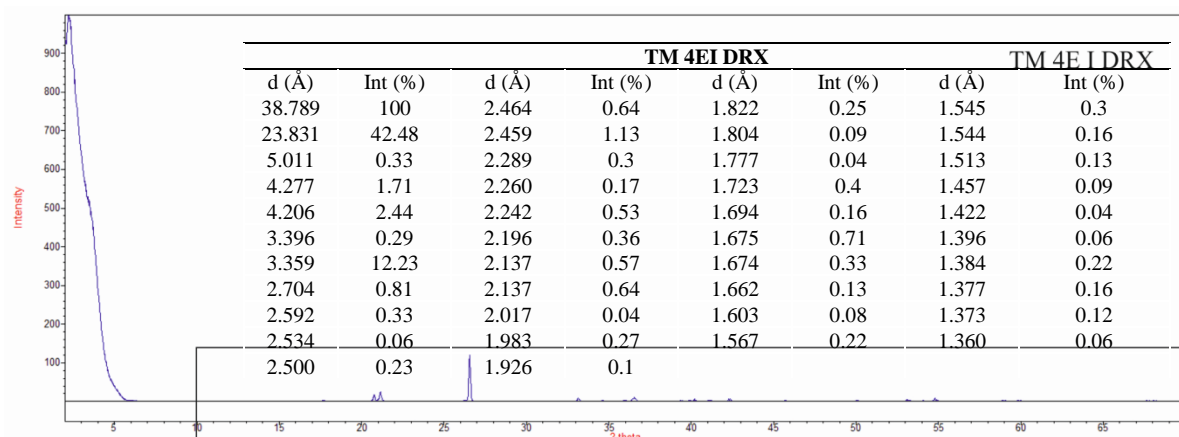


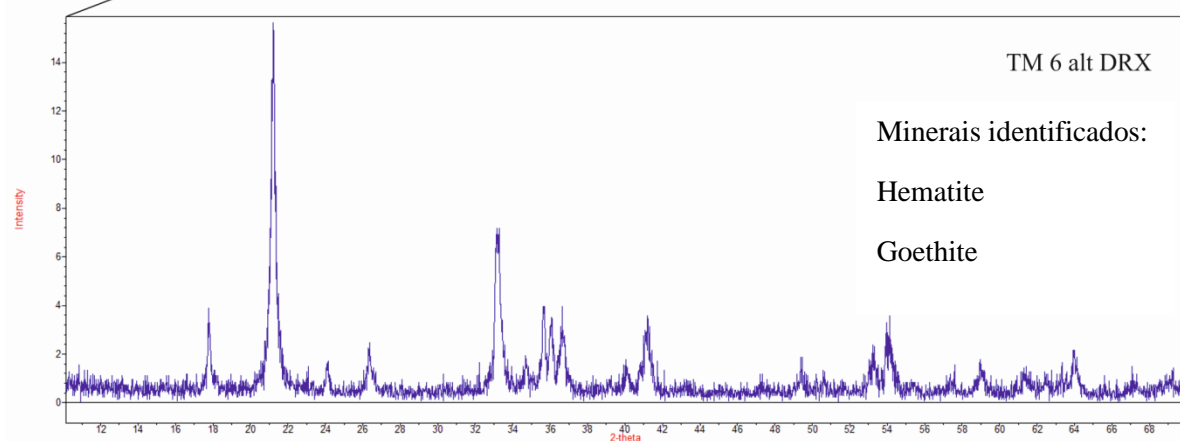
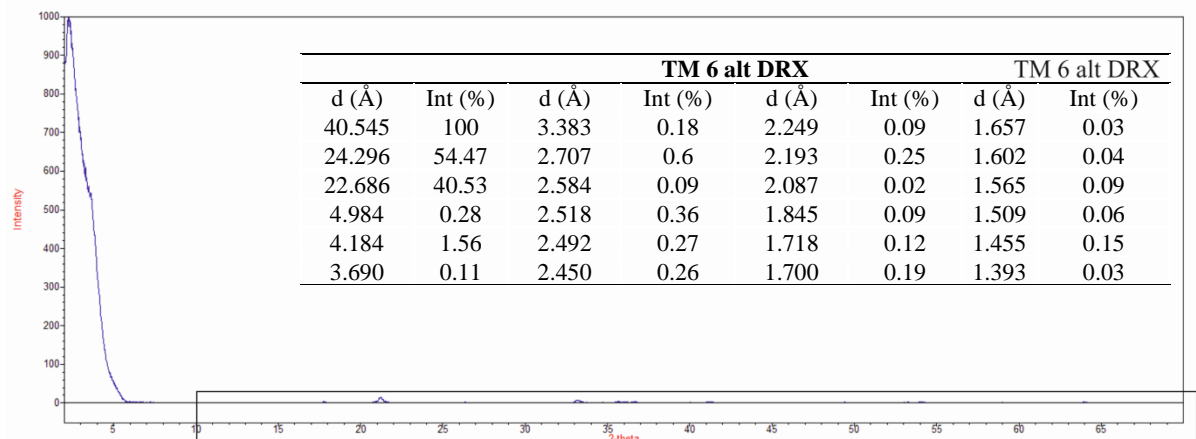
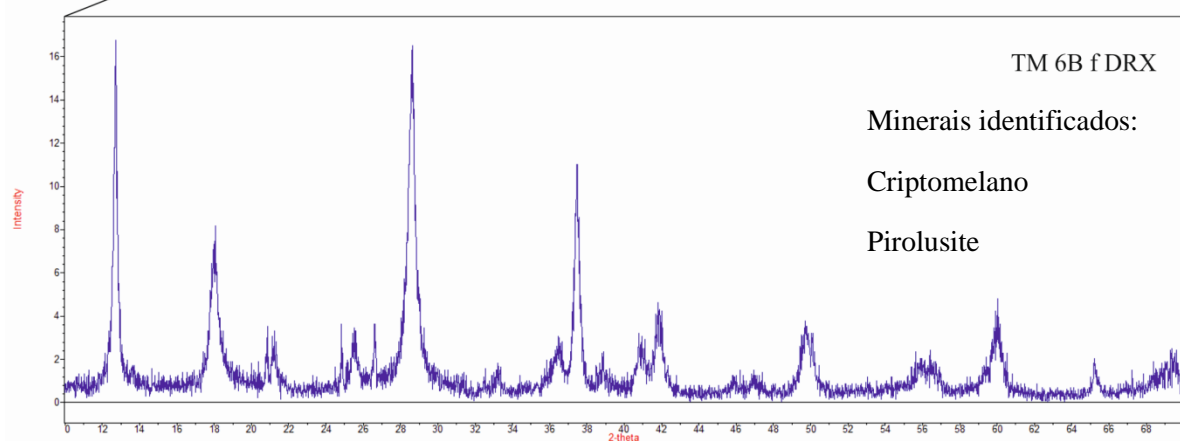
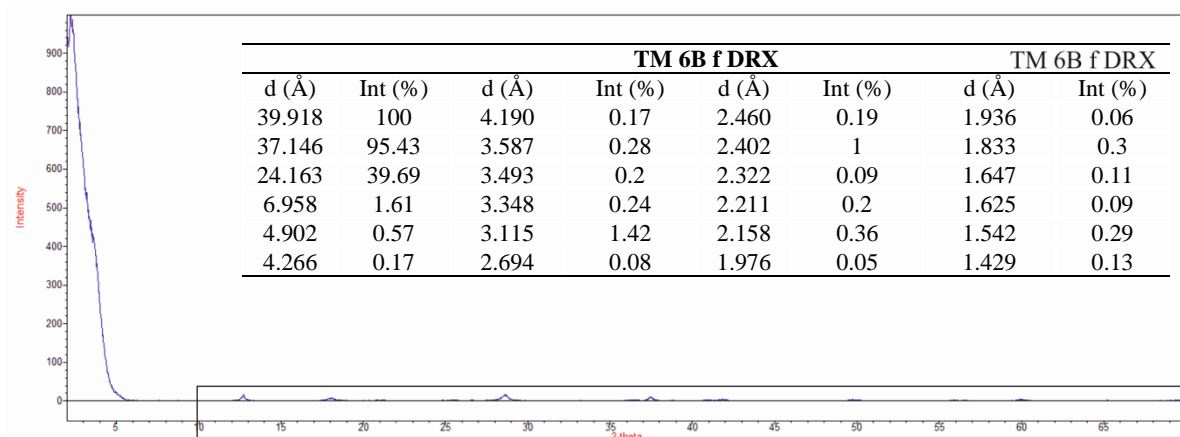
Minerais identificados:

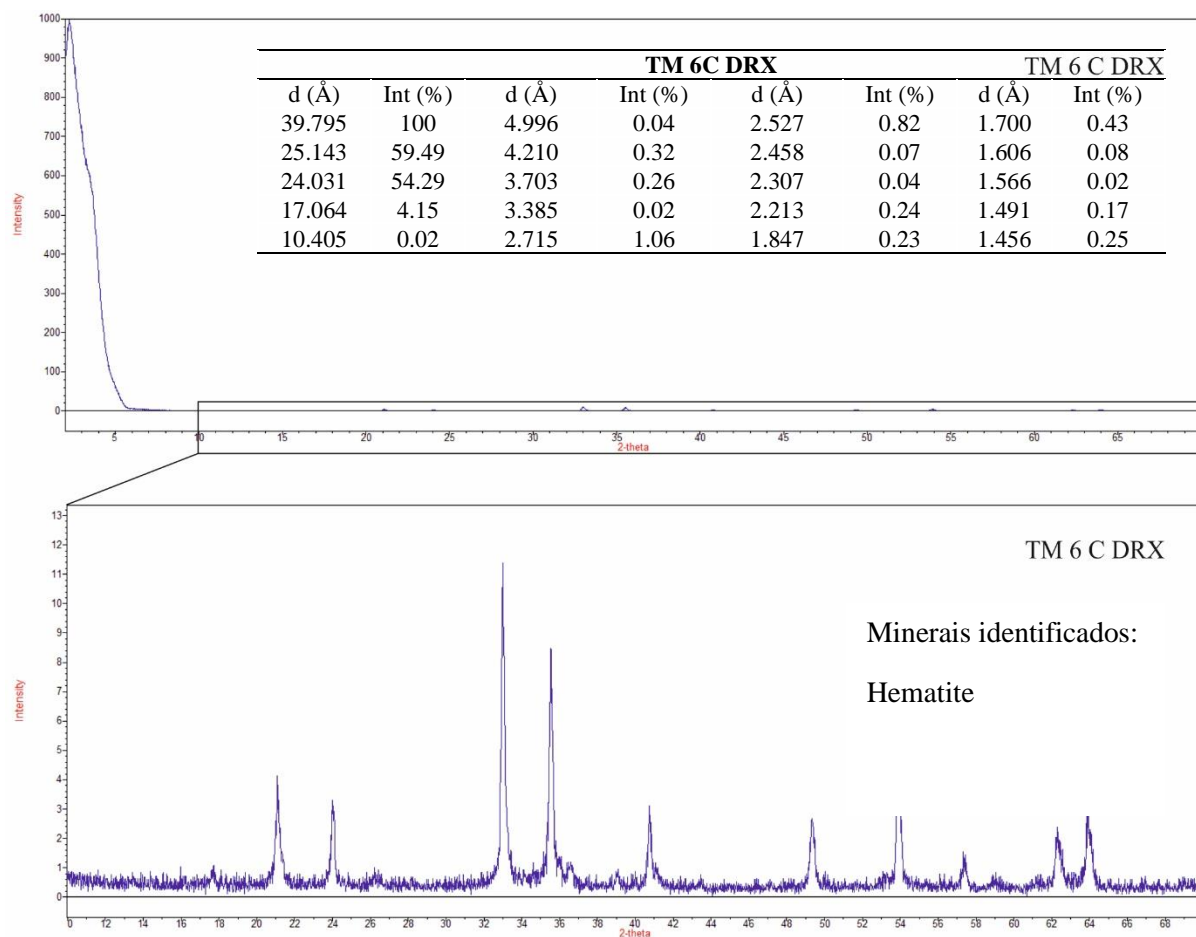
Goethite

TM 19V DRX					
d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)	d (Å)	Int (%)
4.968	44	2.248	30	1.658	15
4.187	100	2.184	34	1.564	29
3.396	25	2.007	14	1.511	26
2.693	50	1.921	16	1.453	20
2.577	41	1.801	17	1.422	12
2.445	87	1.719	44	1.362	16









Anexo 4 – Padrões utilizados nas análises de microsonda eletrônica

Tabela 12.4 – Padrões elementares da microsonda eletrônica utilizado para os óxidos.

Óxidos			
Elemento	Risca analítica	Cristais analisadores e detector	Padrão
P	Ka	PETJ	Apatite
Na	Ka	TAP	Jadeite
S	Ka	PETJ	Stibnite
Ba	La	LIFH	Benitoite
Bi	Ma	PETJ	Bismuth Selenide
Mg	Ka	TAP	Periclase
Pb	Ma	PETJ	Galena
V	Ka	LIFH	V
Ag	La	PETJ	Ag
As	La	TAP	Galium Arsenide
K	Ka	PETJ	Sanidine
Cr	Ka	LIFH	Chromium Oxide
Ca	Ka	PETJ	Diopside
Al	Ka	TAP	Plagioclase
Sn	La	PETJ	Cassiterite
Fe	Ka	LIFH	Hematite
Zn	Ka	LIF	Willemite
Si	Ka	TAP	Diopside
Ti	Ka	PETJ	Rutile
Ni	Ka	LIFH	Nickel Silicide
Ta	La	LIF	LiTaO3
Zr	La	TAP	Zirconia
Mn	Ka	PETJ	Rhodonite
Cu	Ka	LIFH	Cuprite
Co	Ka	LIF	Skutterudite
Nb	La	TAP	Metallic Nb
W	La	LIF	Metallic W
Sb	La	PETH	Stibnite
Au	Ma	PETH	Au

Tabela 12.5 – Padrões elementares da microsonda eletrônica utilizado para os sulfuretos.

Sulfuretos			
Elemento	Risca analítica	Cristais analisadores e detector	Padrão
Bi	Ma	PETJ	Bismuth Selenide
Ga	La	TAP	Metallic Ga
Pb	Ma	PETJ	Galena
Au	Ma	PETH	Au
Ag	La	PETJ	Ag
Ge	La	TAP	Metallic Ge
Cd	La	PETJ	Cd
Mo	La	PETH	Molybdenite
In	La	PETJ	Metallic In
As	La	TAP	Galium Arsenide
Sn	La	PETJ	Metallic Sn
S	Ka	PETH	Pyrite
Ni	Ka	LIF	Pentlandite
Se	La	TAP	Bismuth Selenide
Zn	Ka	LIF	Sphalerite
Fe	Ka	LIFH	Pyrite
Sb	La	PETJ	Stibinite
Mn	Ka	PETJ	Bustamite
Co	Ka	LIFH	Skutterudite
W	La	LIF	W
Te	La	PETJ	Standard
Cu	Ka	LIFH	Cuprite

Tabela 12.6 – Padrões elementares da microsonda eletrônica utilizado para a barite.

Barite			
Elemento	Risca analítica	Cristais analisadores e detector	Padrão
Th	Ma	PETJ	Monazite
Mg	Ka	TAP	Pyrope
Si	Ka	PETJ	Almandine
Ba	La	LIFH	Barite
Ca	Ka	PETJ	Apatite
Al	Ka	TAP	Plagioclase
Pb	Ma	PETJ	Galena
S	Ka	PETH	Sphalerite
Ti	Ka	PETJ	Rutile
Sr	La	TAP	Celestite
Cu	Ka	LIF	Cuprite
Fe	Ka	LIFH	Pyrite

É importante salientar que os padrões utilizados para o Mn foram a bustamite e rodonite, que são silicatos de Mn, não sendo portanto os padrões mais adequados para este trabalho, visto as fases manganésíferas encontradas serem exclusivamente óxidos, e os resultados obtidos se mostrarem, regra geral, sub ou sobrevalorizados.

Anexo 5 – Limites de detecção das análises de microsonda eletrónica

Tabela 12.7 – Limites de detecção da microsonda eletrónica para os óxidos e hidróxidos.

Óxidos e hidróxidos (ppm)																											
P	Na	S	Ba	Bi	Mg	Pb	V	Ag	As	K	Cr	Ca	Al	Sn	Fe	Zn	Si	Ti	Ni	Ta	Zr	Mn	Cu	Co	Nb	W	Au
268	100	220	424	701	81	435	191	261	314	158	206	148	93	340	197	626	128	235	249	1142	267	412	296	299	297	1151	232

Tabela 12.8 – Limites de detecção da microsonda eletrónica para a barite.

Barite (ppm)											
Th	Mg	Si	Ba	Ca	Al	Pb	SO	Ti	Sr	Cu	Fe
2053	185	345	932	289	177	1081	385	500	391	1098	406

Tabela 12.9 – Limites de detecção da microsonda eletrónica para a Galena.

Galena (ppm)																					
Bi	Ga	Pb	Au	Ag	Ge	Cd	Mo	In	As	Sn	S	Ni	Se	Zn	Fe	Sb	Mn	Co	W	Te	Cu
3866	205	875	409	383	188	380	592	383	338	365	100	587	228	995	279	403	386	289	1459	410	462

Anexo 6 – Química mineral

Hematite

Tabela 12.10 – Dados obtidos, em microsonda eletrônica, de hematite, em wt %. Os valores de Bi₂O₃, Ag₂O, Cr₂O₃, TiO₂, NiO, ZrO₂, CuO e WO₃ encontram-se abaixo do limite de detecção (cf. anexo 5 – tabela 12.8).

Amostra	8IV_hematite			14_b4_OxFe	16III_b1_hematite									16III_b2_hematite					
wt%	4	5	6	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6
Fe ₂ O ₃	90.91	91.16	90.99	95.44	99.21	99.35	99.19	99.75	100.04	98.79	99.57	100.02	100.32	99.29	99.41	96.54	99.83	96.56	97.98
Mn ₂ O ₃	0.89	0.93	1.08	0.83	0.36	0.33	0.06	0.03	0.10	0.23	0.05	0.03	0.05	0.00	0.01	0.81	0.00	0.90	1.85
SiO ₂	1.10	1.11	1.18	0.56	0.26	0.25	0.32	0.27	0.09	0.34	0.26	0.03	0.04	0.06	0.06	0.29	0.07	0.14	0.20
MgO	0.00	0.00	0.01	0.02	0.31	0.34	0.52	0.00	0.02	0.41	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	1.06	0.00	1.40	0.22
PbO	2.31	2.24	2.04	0.86	0.05	0.14	0.00	0.10	0.04	0.00	0.07	0.21	0.17	0.23	0.00	0.07	0.07	0.09	0.03
BaO	0.00	0.03	0.11	0.06	0.05	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.03	0.00	0.07	0.09	0.05	0.03	0.04	0.06	0.00
CaO	0.01	0.02	0.02	0.04	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01
ZnO	0.23	0.21	0.21	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	0.00	0.05	0.00	0.10	0.01	0.14	0.00
CoO	0.07	0.09	0.09	0.06	0.10	0.08	0.05	0.12	0.10	0.03	0.08	0.14	0.13	0.12	0.08	0.15	0.09	0.10	0.09
Na ₂ O	0.03	0.03	0.03	0.04	0.00	0.00	0.02	0.00	0.04	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.03	0.01	0.01	0.00	0.02
K ₂ O	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
SnO ₂	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.01	0.06	0.01	0.01	0.02	0.00	0.02	0.03	0.04	0.00	0.00	0.02	0.01	0.05
P ₂ O ₅	0.37	0.32	0.36	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.01	0.03
Ta ₂ O ₅	0.00	0.13	0.02	0.00	0.00	0.00	0.05	0.04	0.06	0.05	0.36	0.00	0.01	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.10
SO ₃	0.41	0.38	0.30	0.26	0.00	0.00	0.04	0.00	0.01	0.01	0.00	0.04	0.02	0.01	0.00	0.00	0.02	0.02	0.03
V ₂ O ₃	0.00	0.04	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.06	0.01	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00
As ₂ O ₅	0.03	0.00	0.00	0.00	0.04	0.03	0.04	0.00	0.02	0.00	0.00	0.03	0.00	0.06	0.00	0.03	0.01	0.05	0.01
Al ₂ O ₃	0.11	0.10	0.10	0.01	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00
Nb ₂ O ₅	0.15	0.22	0.14	0.03	0.10	0.08	0.11	0.07	0.16	0.14	0.04	0.13	0.00	0.17	0.04	0.08	0.12	0.19	0.15
Total	96.61	97.02	96.66	98.26	100.48	100.69	100.46	100.43	100.71	100.10	100.50	100.77	100.85	100.13	99.85	99.21	100.34	99.67	100.77
a.p.f.u (com base em 3 oxigénios)																			
Fe	1.889	1.889	1.888	1.943	1.972	1.971	1.969	1.987	1.989	1.968	1.983	1.990	1.993	1.991	1.992	1.939	1.993	1.933	1.944
Mn	0.019	0.019	0.023	0.017	0.007	0.007	0.001	0.001	0.002	0.005	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.017	0.000	0.018	0.037
Si	0.030	0.031	0.032	0.015	0.007	0.007	0.008	0.007	0.002	0.009	0.007	0.001	0.001	0.001	0.002	0.008	0.002	0.004	0.005
Mg	0.000	0.000	0.000	0.001	0.012	0.013	0.020	0.000	0.001	0.016	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.042	0.000	0.055	0.009
Pb	0.017	0.017	0.015	0.006	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000
Ba	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Ca	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Zn	0.005	0.004	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000	0.003	0.000
Co	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.003	0.002	0.001	0.002	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002
Na	0.001	0.001	0.001	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
P	0.009	0.007	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001
Ta	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
S	0.008	0.008	0.006	0.005	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
V	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Al	0.004	0.003	0.003	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Nb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Goethite

Tabela 12.11 – Dados obtidos, em microsonda eletrônica, de goethite, em wt %. Os valores de TiO₂, SnO₂, Cr₂O₃, Bi₂O₃, WO₃, Au₂O, Ag₂O e ZrO₂ encontram-se abaixo do limite de detecção (cf. anexo 5 – tabela 12.8).

Amostra	6_b2_oxFe_goe			6_b4_oxfe_goe			6_b5_oxfe			6_b9_oxFe_goe									
Óxidos wt. %	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fe ₂ O ₃	85.72	85.73	85.72	80.64	79.88	84.74	81.68	80.32	79.36	86.94	85.89	86.64	86.56	87.03	87.01	86.45	86.15	86.34	86.08
Mn ₂ O ₃	0.41	0.46	0.51	6.27	3.92	0.68	5.11	5.12	5.22	0.64	0.47	0.37	0.43	0.45	0.63	0.50	0.52	0.41	0.58
SiO ₂	3.08	4.00	3.30	4.07	4.60	3.70	4.08	3.89	4.21	2.72	4.25	2.96	3.26	3.30	2.71	3.17	2.80	3.91	3.71
BaO	0.01	0.04	0.08	0.07	0.05	0.07	0.07	0.04	0.15	0.02	0.00	0.00	0.10	0.03	0.00	0.06	0.02	0.06	0.00
PbO	0.02	0.11	0.02	0.00	0.00	0.09	0.04	0.08	0.10	0.00	0.09	0.04	0.06	0.04	0.04	0.00	0.00	0.01	0.00
ZnO	0.00	0.11	0.18	0.28	0.38	0.04	0.37	0.29	0.26	0.00	0.04	0.11	0.11	0.02	0.12	0.00	0.07	0.02	0.00
NiO	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
CuO	0.07	0.06	0.08	0.20	0.16	0.07	0.26	0.15	0.17	0.08	0.00	0.12	0.02	0.08	0.08	0.06	0.08	0.05	0.08
CoO	0.06	0.08	0.05	0.07	0.09	0.03	0.11	0.02	0.05	0.07	0.06	0.07	0.14	0.13	0.13	0.05	0.08	0.08	0.05
MgO	0.00	0.01	0.00	0.04	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.00	0.03	0.01	0.04	0.02	0.03	0.00	0.01	0.02
CaO	0.01	0.03	0.01	0.05	0.01	0.03	0.08	0.08	0.05	0.02	0.00	0.04	0.03	0.04	0.00	0.03	0.03	0.04	0.04
K ₂ O	0.04	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	0.02	0.01	0.00	0.02	0.02	0.03	0.02
Na ₂ O	0.00	0.03	0.05	0.03	0.01	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.02	0.00
Al ₂ O ₃	0.03	0.06	0.04	0.43	0.23	0.05	0.38	0.35	0.21	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.03	0.01
V ₂ O ₃	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.05	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00
P ₂ O ₅	0.09	0.06	0.09	0.46	0.39	0.22	0.49	0.55	0.33	0.31	0.15	0.22	0.27	0.26	0.38	0.34	0.26	0.17	0.20
Nb ₂ O ₅	0.06	0.17	0.19	0.13	0.05	0.08	0.17	0.08	0.20	0.04	0.12	0.13	0.10	0.14	0.09	0.13	0.15	0.11	0.05
Ta ₂ O ₅	0.13	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.09	0.07	0.00	0.03	0.16	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.00
As ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.07	0.04	0.06	0.10	0.07	0.08	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.02	0.00
SO ₃	0.00	0.04	0.03	0.01	0.09	0.00	0.04	0.06	0.03	0.00	0.02	0.03	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01
Total	89.71	91.01	90.35	92.99	89.94	89.91	93.05	91.24	90.51	90.89	91.25	90.93	91.17	91.59	91.26	91.04	90.25	91.33	90.83
a.p.f.u. (com base em 1.5 oxigénios)																			
Fe	0.931	0.912	0.923	0.835	0.851	0.913	0.845	0.847	0.845	0.933	0.908	0.929	0.923	0.923	0.930	0.923	0.931	0.914	0.917
Mn	0.004	0.005	0.006	0.066	0.042	0.007	0.053	0.055	0.056	0.007	0.005	0.004	0.005	0.005	0.007	0.005	0.006	0.004	0.006
Si	0.044	0.056	0.047	0.056	0.065	0.053	0.056	0.055	0.060	0.039	0.060	0.042	0.046	0.047	0.039	0.045	0.040	0.055	0.053
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.000	0.001	0.002	0.003	0.004	0.000	0.004	0.003	0.003	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.003	0.002	0.002	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Co	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001
Mg	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Ca	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001
K	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000
Al	0.000	0.001	0.001	0.007	0.004	0.001	0.006	0.006	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
V	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
P	0.001	0.001	0.001	0.005	0.005	0.003	0.006	0.006	0.004	0.004	0.002	0.003	0.003	0.003	0.005	0.004	0.003	0.002	0.002
Nb	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000
Ta	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000

As	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Amostra	6ba_goethite							6Bb_b1_OxFe_g							6Bb_b3_OxFe_g			6Bb_b3_OxM_c	
Óxidos wt. %	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	2	3	4	1
Fe2O3	85.49	85.54	84.47	85.27	86.27	86.23	85.54	86.49	86.67	86.22	85.56	85.45	85.19	85.30	85.59	86.56	88.17	88.03	86.59
Mn2O3	0.78	0.74	0.84	0.69	0.51	0.49	0.57	0.69	0.66	0.50	0.85	0.51	0.79	0.80	0.88	1.24	0.93	0.97	0.75
SiO2	2.57	2.13	2.39	2.17	2.42	2.38	2.68	3.32	3.29	3.21	2.66	3.40	2.40	2.58	2.79	2.55	1.37	1.52	1.64
BaO	0.05	0.05	0.08	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.09	0.05	0.05	0.03	0.07
PbO	0.05	0.01	0.07	0.01	0.01	0.00	0.12	0.07	0.00	0.13	0.07	0.06	0.07	0.00	0.00	0.07	0.00	0.06	0.08
ZnO	0.10	0.11	0.02	0.04	0.00	0.06	0.01	0.20	0.09	0.06	0.00	0.04	0.16	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.07
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00
CuO	0.00	0.03	0.06	0.06	0.04	0.07	0.00	0.03	0.04	0.04	0.04	0.02	0.05	0.02	0.03	0.05	0.02	0.03	0.02
CoO	0.02	0.17	0.07	0.14	0.01	0.10	0.07	0.04	0.10	0.09	0.12	0.11	0.10	0.16	0.12	0.05	0.05	0.06	0.02
MgO	0.02	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.03	0.03	0.01	0.00	0.02	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01
CaO	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.03	0.02	0.06	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
K2O	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
Na2O	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.04	0.03	0.00	0.04	0.01	0.02	0.03	0.01
Al2O3	0.08	0.02	0.24	0.03	0.09	0.09	0.02	0.11	0.11	0.13	0.13	0.13	0.14	0.16	0.14	0.09	0.04	0.10	0.00
V2O3	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00
P2O5	0.22	0.18	0.26	0.24	0.32	0.22	0.00	0.26	0.17	0.16	0.21	0.15	0.23	0.25	0.21	0.18	0.17	0.15	0.11
Nb2O5	0.14	0.17	0.10	0.14	0.08	0.03	0.16	0.12	0.15	0.12	0.11	0.16	0.10	0.10	0.09	0.20	0.18	0.11	0.14
Ta2O5	0.00	0.15	0.00	0.20	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00	0.14	0.01	0.00	0.07	0.24	0.00
As2O5	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.09	0.05	0.09	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
SO3	0.00	0.00	0.05	0.01	0.04	0.00	0.03	0.06	0.03	0.04	0.03	0.01	0.01	0.05	0.02	0.04	0.02	0.05	0.03
Total	89.53	89.32	88.68	89.04	89.96	89.73	89.24	91.45	91.37	91.00	89.92	90.22	89.44	89.64	90.04	91.18	91.17	91.41	89.59

a.p.f.u. (com base em 1.5 oxigénios)																			
Fe	0.933	0.941	0.930	0.939	0.936	0.940	0.938	0.918	0.921	0.922	0.928	0.919	0.932	0.928	0.927	0.928	0.955	0.950	0.953
Mn	0.009	0.008	0.009	0.008	0.006	0.005	0.006	0.007	0.007	0.005	0.009	0.006	0.009	0.009	0.010	0.013	0.010	0.011	0.008
Si	0.037	0.031	0.035	0.032	0.035	0.035	0.039	0.047	0.046	0.046	0.038	0.049	0.035	0.037	0.040	0.036	0.020	0.022	0.024
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Cu	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Co	0.000	0.002	0.001	0.002	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000
Al	0.001	0.000	0.004	0.001	0.001	0.002	0.000	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.001	0.002	0.000
V	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
P	0.003	0.002	0.003	0.003	0.004	0.003	0.000	0.003	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.001
Nb	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Ta	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000

As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000

Amostra	6Bb_b5_OxFe				6Bb_b6_OxFe				6Bb_b7_OxFe			6Bb_b7_OxMn_c		6IA_A1_OxFe				6IA_A3_OxFe			
Óxidos wt. %	1	2	3	4	2	3	4	5	6	7	1	2	4	1	2	3	4	5	2	4	5
Fe2O3	85.54	85.62	84.90	84.35	84.44	85.68	85.42	85.41	85.21	85.46	83.22	83.18	81.85	84.33	82.26	83.37	82.91	83.36	78.99	80.32	84.32
Mn2O3	0.82	0.79	0.89	0.82	1.60	0.78	0.75	0.73	0.83	0.78	3.36	3.36	4.28	2.38	3.22	2.32	3.09	2.73	5.35	4.59	1.28
SiO2	3.67	3.62	3.71	3.80	3.18	2.55	2.77	3.02	2.85	3.03	3.23	3.20	3.11	2.98	3.22	2.91	2.75	2.64	2.87	2.92	2.77
BaO	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.04	0.03	0.04	0.02	0.05	0.04	0.00	0.03	0.04	0.03	0.00	0.04
PbO	0.03	0.07	0.13	0.00	0.15	0.01	0.02	0.03	0.04	0.00	0.05	0.00	0.00	0.04	0.07	0.00	0.00	0.02	0.00	0.08	0.02
ZnO	0.04	0.00	0.10	0.03	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.27	0.19	0.17	0.18	0.33	0.29	0.21	0.29	0.13	0.22	0.02
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CuO	0.01	0.00	0.04	0.01	0.01	0.07	0.01	0.03	0.08	0.02	0.06	0.08	0.09	0.00	0.07	0.02	0.08	0.02	0.07	0.08	0.05
CoO	0.09	0.09	0.08	0.11	0.08	0.09	0.14	0.09	0.04	0.07	0.11	0.01	0.13	0.00	0.04	0.07	0.06	0.09	0.16	0.11	0.04
MgO	0.07	0.07	0.00	0.06	0.06	0.00	0.02	0.04	0.04	0.04	0.00	0.02	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.04
CaO	0.01	0.02	0.01	0.04	0.02	0.01	0.04	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.04	0.05	0.03	0.02	0.05	0.05
K2O	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00
Na2O	0.00	0.04	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.05	0.00	0.00	0.03	0.02
Al2O3	0.05	0.04	0.09	0.05	0.05	0.12	0.10	0.11	0.10	0.08	0.10	0.09	0.06	0.02	0.05	0.04	0.06	0.05	0.15	0.14	0.02
V2O3	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
P2O5	0.16	0.09	0.12	0.10	0.07	0.16	0.14	0.12	0.16	0.16	0.10	0.07	0.10	0.05	0.09	0.01	0.07	0.06	0.22	0.13	0.20
Nb2O5	0.12	0.10	0.13	0.09	0.14	0.07	0.14	0.14	0.17	0.10	0.13	0.20	0.17	0.16	0.13	0.21	0.11	0.14	0.11	0.15	0.09
Ta2O5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.13	0.00	0.00	0.09	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.22	0.00
As2O5	0.02	0.00	0.00	0.05	0.05	0.00	0.01	0.02	0.06	0.08	0.01	0.01	0.07	0.00	0.06	0.05	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00
SO3	0.07	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.02	0.01	0.04	0.00	0.05	0.04	0.04	0.02	0.04	0.02	0.03	0.00	0.10	0.09	0.05
Total	90.77	90.54	90.19	89.54	89.89	89.55	89.63	89.83	89.67	90.01	90.72	90.53	90.18	90.25	89.74	89.33	89.50	89.48	88.36	89.19	89.01

a.p.f.u. (com base em 1.5 oxigénios)																					
Fe	0.912	0.917	0.912	0.911	0.914	0.934	0.930	0.926	0.926	0.924	0.892	0.894	0.884	0.912	0.892	0.911	0.905	0.912	0.870	0.878	0.923
Mn	0.009	0.009	0.010	0.009	0.018	0.009	0.008	0.008	0.009	0.008	0.036	0.037	0.047	0.026	0.035	0.026	0.034	0.030	0.060	0.051	0.014
Si	0.052	0.051	0.053	0.054	0.046	0.037	0.040	0.044	0.041	0.044	0.046	0.046	0.045	0.043	0.046	0.042	0.040	0.038	0.042	0.042	0.040
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003	0.001	0.002	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001
Co	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.000
Mg	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001
Ca	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000
Al	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.002	0.000
V	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
P	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.003	0.002	0.003
Nb	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Ta	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000

As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001

Amostra	6IA_B1_oxfe								9XI_b1_oxfe_g								9XI_b2_OxFe_g					
Óxidos wt. %	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6
Fe2O3	84.17	83.98	83.75	83.28	83.20	83.28	83.58	80.91	81.30	78.76	80.82	83.62	79.30	79.92	75.81	76.09	81.83	82.77	83.35	83.09	83.71	83.94
Mn2O3	0.76	0.46	0.37	0.73	1.18	0.81	1.01	4.19	4.88	4.92	3.44	2.75	5.77	3.91	6.82	6.70	1.16	0.79	1.16	0.72	0.73	0.66
SiO2	2.88	2.77	2.65	2.79	2.96	3.18	2.39	2.08	4.00	4.26	4.35	2.17	1.92	4.49	4.31	4.25	4.77	4.88	4.40	4.43	4.65	4.65
BaO	0.00	0.08	0.02	0.02	0.00	0.02	0.08	0.14	0.09	0.05	0.00	0.07	0.29	0.06	0.21	0.22	0.02	0.01	0.00	0.03	0.05	0.06
PbO	0.05	0.04	0.07	0.06	0.01	0.09	0.00	0.06	0.05	0.00	0.12	0.25	0.61	0.05	0.04	0.01	0.00	0.06	0.19	0.05	0.03	0.03
ZnO	0.08	0.15	0.06	0.00	0.00	0.00	0.13	0.02	1.06	1.01	1.13	0.59	0.68	1.18	1.14	1.13	0.84	0.76	0.85	0.86	0.81	0.91
NiO	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00
CuO	0.02	0.00	0.00	0.02	0.01	0.03	0.08	0.00	0.20	0.24	0.24	0.05	0.05	0.21	0.14	0.23	0.07	0.07	0.06	0.00	0.00	0.01
CoO	0.03	0.08	0.08	0.04	0.11	0.09	0.07	0.04	0.10	0.06	0.11	0.14	0.04	0.13	0.04	0.00	0.11	0.03	0.17	0.10	0.07	0.03
MgO	0.05	0.01	0.02	0.01	0.06	0.05	0.02	0.02	0.26	0.17	0.12	0.13	0.15	0.15	0.16	0.16	0.04	0.02	0.08	0.06	0.11	0.08
CaO	0.03	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.00	0.06	0.02	0.04	0.05	0.02	0.05	0.04	0.03	0.01	0.01	0.03	0.01	0.03	0.02
K2O	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.02	0.06	0.01	0.00	0.00	0.01	0.06	0.00	0.01	0.03	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
Na2O	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.07	0.12	0.07	0.05	0.11	0.05	0.11	0.09	0.06	0.04	0.08	0.06	0.11	0.07
Al2O3	0.06	0.01	0.00	0.05	0.08	0.04	0.01	0.03	1.02	0.81	0.73	0.63	0.67	0.71	0.71	0.72	0.29	0.19	0.55	0.37	0.37	0.36
V2O3	0.00	0.01	0.06	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01
P2O5	0.09	0.07	0.04	0.18	0.07	0.10	0.10	0.04	0.32	0.26	0.26	0.51	0.60	0.33	0.39	0.35	0.16	0.12	0.28	0.17	0.18	0.14
Nb2O5	0.11	0.07	0.09	0.14	0.07	0.18	0.06	0.14	0.11	0.14	0.18	0.07	0.16	0.18	0.12	0.15	0.17	0.11	0.16	0.05	0.09	0.12
Ta2O5	0.04	0.14	0.00	0.03	0.07	0.10	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07
As2O5	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.10	0.10	0.00	0.03	0.08	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	0.02	0.00
SO3	0.00	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.00	0.02	0.21	0.22	0.19	0.18	0.11	0.19	0.17	0.21	0.09	0.03	0.11	0.12	0.09	0.11
Total	88.39	87.91	87.34	87.42	87.91	88.10	87.59	87.76	93.94	91.15	91.79	91.33	90.63	91.69	90.30	90.44	89.67	89.91	91.54	90.17	91.04	91.25

a.p.f.u. (com base em 1.5 oxigénios)

Fe	0.929	0.934	0.937	0.928	0.922	0.920	0.935	0.906	0.833	0.829	0.847	0.894	0.859	0.837	0.807	0.809	0.876	0.885	0.876	0.887	0.883	0.885
Mn	0.008	0.005	0.004	0.008	0.013	0.009	0.011	0.048	0.051	0.052	0.036	0.030	0.063	0.041	0.073	0.072	0.013	0.008	0.012	0.008	0.008	0.007
Si	0.042	0.041	0.039	0.041	0.044	0.047	0.036	0.031	0.054	0.060	0.061	0.031	0.028	0.062	0.061	0.060	0.068	0.069	0.061	0.063	0.065	0.065
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Zn	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.011	0.010	0.012	0.006	0.007	0.012	0.012	0.012	0.009	0.008	0.009	0.009	0.008	0.009
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.003	0.003	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
Co	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000
Mg	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.005	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.001	0.000	0.002	0.001	0.002	0.002
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.002	0.003	0.002	0.001	0.003	0.001	0.003	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.003	0.002
Al	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.016	0.013	0.012	0.011	0.011	0.012	0.012	0.012	0.005	0.003	0.009	0.006	0.006	0.006
V	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
P	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004	0.003	0.003	0.006	0.007	0.004	0.005	0.004	0.002	0.001	0.003	0.002	0.002	0.002
Nb	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001
Ta	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001

Amostra	9XI_b3_oxFe_g				9XI_b8_oxFe_g							9XI_b9_Oxfe_g				9XI_b10_oxFe_g				14_b1_oxFeMn		
Óxidos wt. %	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	1	2	3	4	5	1	3
Fe2O3	83.08	81.57	79.55	83.83	81.22	80.03	75.99	78.19	78.27	77.18	84.09	84.22	84.01	82.23	83.56	84.56	84.11	84.59	84.66	83.68	85.90	81.97
Mn2O3	3.12	4.08	5.55	0.94	1.89	2.66	7.88	4.26	6.45	6.39	1.12	1.80	1.31	2.97	1.26	0.53	0.70	1.09	1.05	0.76	1.66	5.26
SiO2	3.78	3.63	3.74	2.52	5.19	4.76	4.12	4.83	4.13	4.58	2.36	2.65	2.56	2.20	2.43	3.72	3.52	3.02	3.21	3.05	1.46	0.96
BaO	0.04	0.06	0.00	0.02	0.10	0.05	0.05	0.06	0.02	0.10	0.04	0.04	0.03	0.22	0.04	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.07	0.26
PbO	0.09	0.13	0.00	0.48	0.05	0.10	0.21	0.11	0.08	0.04	0.06	0.18	0.11	0.12	0.13	0.28	0.31	0.43	0.27	1.17	0.10	0.15
ZnO	1.14	0.98	0.88	0.76	0.87	0.96	0.80	0.90	0.76	0.95	0.33	0.50	0.36	0.43	0.36	0.57	0.62	0.73	0.80	1.06	0.05	0.04
NiO	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CuO	0.18	0.17	0.12	0.04	0.01	0.02	0.04	0.01	0.06	0.07	0.04	0.00	0.01	0.00	0.02	0.03	0.05	0.00	0.07	0.04	0.00	0.00
CoO	0.14	0.10	0.06	0.10	0.10	0.09	0.11	0.04	0.06	0.02	0.06	0.07	0.05	0.04	0.11	0.07	0.12	0.08	0.08	0.10	0.12	0.06
MgO	0.22	0.19	0.26	0.19	0.08	0.10	0.27	0.10	0.24	0.18	0.38	0.51	0.39	0.35	0.46	0.24	0.22	0.14	0.10	0.21	0.38	0.25
CaO	0.05	0.03	0.04	0.02	0.01	0.03	0.07	0.04	0.04	0.02	0.05	0.01	0.03	0.00	0.03	0.02	0.01	0.04	0.01	0.03	0.04	0.01
K2O	0.01	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.08
Na2O	0.08	0.08	0.07	0.05	0.07	0.12	0.08	0.00	0.09	0.10	0.10	0.04	0.03	0.00	0.00	0.07	0.08	0.07	0.09	0.08	0.07	0.06
Al2O3	1.23	1.20	1.20	0.42	0.28	0.46	1.04	0.46	1.05	0.84	0.34	0.14	0.12	0.15	0.14	0.19	0.22	0.54	0.44	0.56	0.05	0.25
V2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00
P2O5	0.43	0.40	0.51	0.87	0.20	0.22	0.33	0.23	0.31	0.33	0.34	0.14	0.17	0.18	0.14	0.47	0.48	0.74	0.58	0.69	0.02	0.01
Nb2O5	0.16	0.12	0.15	0.12	0.07	0.10	0.17	0.06	0.23	0.18	0.18	0.12	0.07	0.15	0.08	0.19	0.05	0.15	0.12	0.13	0.15	0.14
Ta2O5	0.00	0.00	0.04	0.09	0.06	0.00	0.26	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	0.11	0.28	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As2O5	0.07	0.05	0.02	0.01	0.07	0.02	0.05	0.00	0.03	0.05	0.00	0.04	0.00	0.00	0.06	0.07	0.06	0.01	0.10	0.07	0.04	0.00
SO3	0.24	0.26	0.32	0.07	0.09	0.17	0.28	0.15	0.23	0.18	0.16	0.07	0.06	0.06	0.04	0.05	0.09	0.16	0.12	0.13	0.11	0.05
Total	94.07	93.10	92.51	90.55	90.34	89.89	91.75	89.63	92.06	91.19	89.70	90.52	89.32	89.38	88.96	91.35	90.68	91.86	91.70	91.77	90.21	89.56

a.p.f.u. (com base em 1.5 oxigénios)																						
Fe	0.849	0.844	0.824	0.902	0.861	0.853	0.794	0.836	0.814	0.810	0.913	0.909	0.919	0.903	0.919	0.896	0.899	0.893	0.895	0.891	0.939	0.908
Mn	0.032	0.043	0.058	0.010	0.020	0.029	0.083	0.046	0.068	0.068	0.012	0.020	0.014	0.033	0.014	0.006	0.008	0.012	0.011	0.008	0.018	0.059
Si	0.051	0.050	0.051	0.036	0.073	0.067	0.057	0.069	0.057	0.064	0.034	0.038	0.037	0.032	0.036	0.052	0.050	0.042	0.045	0.043	0.021	0.014
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
Pb	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.001	0.004	0.000	0.001
Zn	0.011	0.010	0.009	0.008	0.009	0.010	0.008	0.009	0.008	0.010	0.004	0.005	0.004	0.005	0.004	0.006	0.006	0.008	0.008	0.011	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.002	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Co	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Mg	0.005	0.004	0.005	0.004	0.002	0.002	0.006	0.002	0.005	0.004	0.008	0.011	0.009	0.008	0.010	0.005	0.005	0.003	0.002	0.004	0.008	0.006
Ca	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000
K	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
Na	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.003	0.002	0.000	0.002	0.003	0.003	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002
Al	0.020	0.019	0.019	0.007	0.005	0.008	0.017	0.008	0.017	0.014	0.006	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.004	0.009	0.007	0.009	0.001	0.004
V	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
P	0.005	0.005	0.006	0.011	0.002	0.003	0.004	0.003	0.004	0.004	0.004	0.002	0.002	0.002	0.002	0.006	0.006	0.009	0.007	0.008	0.000	0.000
Nb	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Ta	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000
S	0.002	0.003	0.003	0.001	0.001	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000

Amostra	14_b2_oxFe				14_b3_OxFe					14_b4_OxFe					14_b6_OxFe			14_b7_oxFeMn	
Óxidos wt. %	1	2	3	4	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	3	4
Fe2O3	83.32	83.75	84.75	84.64	85.29	85.08	84.73	83.56	83.85	85.49	87.38	85.08	91.99	83.84	83.97	83.36	84.61	94.94	94.62
Mn2O3	3.58	3.15	2.31	1.31	1.02	1.26	1.38	1.59	1.72	0.85	1.18	1.38	1.01	2.22	2.81	3.23	2.92	0.34	0.28
SiO2	1.77	1.20	1.95	2.89	1.73	1.64	1.63	1.63	1.72	1.61	0.85	1.39	1.28	1.45	1.01	1.00	1.62	1.38	1.51
BaO	0.01	0.01	0.06	0.06	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.04	0.00	0.03	0.03	0.02	0.00
PbO	0.43	0.49	0.51	0.22	0.00	0.01	0.01	0.04	0.04	0.13	0.14	0.03	0.22	0.10	0.63	0.71	0.25	0.11	0.07
ZnO	0.21	0.48	0.24	0.14	0.18	0.12	0.22	0.32	0.25	0.00	0.24	0.35	0.08	0.31	0.67	0.78	0.26	0.09	0.07
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00
CuO	0.00	0.04	0.00	0.00	0.08	0.04	0.05	0.01	0.14	0.04	0.06	0.11	0.05	0.03	0.06	0.10	0.04	0.00	0.05
CoO	0.03	0.07	0.12	0.15	0.08	0.10	0.09	0.09	0.12	0.09	0.08	0.14	0.09	0.08	0.09	0.06	0.08	0.11	0.08
MgO	0.29	0.22	0.18	0.15	0.06	0.08	0.08	0.10	0.08	0.02	0.02	0.02	0.02	0.06	0.13	0.14	0.25	0.02	0.00
CaO	0.03	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.02	0.00	0.05	0.01	0.00	0.03	0.00	0.01	0.02	0.02	0.02	0.04	0.03
K2O	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.02
Na2O	0.05	0.07	0.02	0.11	0.06	0.03	0.08	0.00	0.08	0.08	0.00	0.07	0.24	0.03	0.06	0.10	0.09	0.22	0.42
Al2O3	0.25	0.25	0.13	0.07	0.36	0.42	0.45	0.47	0.47	0.44	0.12	0.27	0.09	0.28	0.34	0.32	0.10	0.04	0.03
V2O3	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.05	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.01	0.01	0.04	0.00	0.02
P2O5	0.13	0.08	0.18	0.05	0.01	0.10	0.06	0.08	0.09	0.04	0.01	0.07	0.01	0.08	0.07	0.07	0.03	0.02	0.00
Nb2O5	0.14	0.13	0.09	0.06	0.13	0.09	0.14	0.08	0.14	0.14	0.12	0.19	0.14	0.15	0.11	0.20	0.17	0.03	0.09
Ta2O5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.03	0.00	0.00	0.06	0.00
As2O5	0.00	0.04	0.00	0.03	0.06	0.00	0.04	0.00	0.01	0.09	0.00	0.02	0.00	0.02	0.05	0.01	0.03	0.03	0.01
SO3	0.02	0.11	0.03	0.14	0.15	0.29	0.30	0.23	0.23	0.20	0.05	0.17	0.36	0.24	0.09	0.13	0.07	0.35	0.34
Total	90.28	90.11	90.57	90.05	89.24	89.31	89.26	88.26	89.11	89.23	90.29	89.34	95.58	89.11	90.17	90.30	90.65	97.80	97.66

a.p.f.u. (com base em 1.5 oxigénios)																			
Fe	0.909	0.922	0.922	0.918	0.939	0.934	0.931	0.929	0.923	0.941	0.962	0.939	0.951	0.927	0.927	0.920	0.922	0.959	0.956
Mn	0.039	0.035	0.025	0.014	0.011	0.014	0.015	0.018	0.019	0.009	0.013	0.015	0.011	0.025	0.031	0.036	0.032	0.003	0.003
Si	0.026	0.017	0.028	0.042	0.025	0.024	0.024	0.024	0.025	0.024	0.012	0.020	0.018	0.021	0.015	0.015	0.023	0.018	0.020
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.002	0.002	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.002	0.003	0.001	0.000	0.000
Zn	0.002	0.005	0.003	0.001	0.002	0.001	0.002	0.003	0.003	0.000	0.003	0.004	0.001	0.003	0.007	0.008	0.003	0.001	0.001
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001
Co	0.000	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Mg	0.006	0.005	0.004	0.003	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.003	0.003	0.005	0.000	0.000
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Na	0.001	0.002	0.001	0.003	0.002	0.001	0.002	0.000	0.002	0.002	0.000	0.002	0.006	0.001	0.002	0.003	0.003	0.006	0.011
Al	0.004	0.004	0.002	0.001	0.006	0.007	0.008	0.008	0.008	0.008	0.002	0.005	0.001	0.005	0.006	0.005	0.002	0.001	0.000
V	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
P	0.002	0.001	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
Nb	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001
Ta	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S	0.000	0.001	0.000	0.001	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.001	0.002	0.004	0.003	0.001	0.001	0.001	0.004	0.003

Amostra	14_b7_oxFeMn								14_b8_oxFeMn											
Óxidos wt. %	1	2	5	6	7	9	10	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Fe2O3	82.94	84.00	82.92	78.90	80.98	87.62	78.18	86.46	86.86	84.85	85.54	83.10	87.99	94.03	93.43	93.94	92.75	82.85	93.87	94.24
Mn2O3	3.38	2.23	3.77	7.96	6.02	3.86	8.69	0.58	0.56	1.07	1.19	2.54	0.46	0.24	0.29	0.22	0.58	2.59	0.20	0.11
SiO2	1.32	1.55	1.16	1.49	1.41	1.38	1.50	1.62	1.34	1.60	1.48	1.45	1.23	1.74	1.67	1.71	1.45	1.43	1.89	1.84
BaO	0.00	0.03	0.00	0.00	0.04	0.02	0.01	0.10	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.10	0.00	0.00	0.00	0.04
PbO	0.03	0.01	0.00	0.12	0.03	0.20	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.13	0.03	0.19	0.10	0.24	0.04	0.03	0.00
ZnO	0.48	0.25	0.49	0.41	0.43	0.16	0.39	0.12	0.13	0.19	0.12	0.47	0.18	0.00	0.08	0.00	0.01	0.46	0.00	0.06
NiO	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00
CuO	0.04	0.03	0.06	0.06	0.02	0.10	0.04	0.06	0.03	0.06	0.10	0.13	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.03
CoO	0.13	0.10	0.13	0.12	0.12	0.01	0.09	0.05	0.11	0.03	0.08	0.07	0.05	0.09	0.10	0.12	0.08	0.07	0.08	0.05
MgO	0.05	0.14	0.09	0.06	0.00	0.02	0.07	0.00	0.02	0.05	0.05	0.08	0.05	0.01	0.00	0.00	0.03	0.11	0.01	0.00
CaO	0.02	0.01	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02
K2O	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01
Na2O	0.05	0.05	0.04	0.08	0.10	0.22	0.09	0.08	0.08	0.00	0.02	0.06	0.05	0.27	0.14	0.10	0.13	0.07	0.20	0.30
Al2O3	0.33	0.63	0.62	0.33	0.22	0.13	0.48	0.27	0.12	0.33	0.30	0.51	0.32	0.05	0.06	0.03	0.35	0.52	0.01	0.03
V2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00
P2O5	0.07	0.05	0.10	0.11	0.06	0.03	0.02	0.09	0.04	0.07	0.07	0.10	0.07	0.01	0.02	0.05	0.05	0.06	0.01	0.01
Nb2O5	0.05	0.08	0.13	0.22	0.14	0.12	0.23	0.11	0.13	0.15	0.11	0.16	0.14	0.13	0.15	0.13	0.12	0.08	0.02	0.17
Ta2O5	0.00	0.00	0.03	0.15	0.23	0.00	0.00	0.01	0.13	0.13	0.00	0.00	0.04	0.10	0.05	0.00	0.06	0.00	0.04	0.00
As2O5	0.00	0.00	0.03	0.00	0.01	0.04	0.02	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03	0.01	0.00	0.03	0.01	0.04
SO3	0.26	0.27	0.32	0.28	0.26	0.27	0.34	0.15	0.08	0.15	0.22	0.32	0.10	0.29	0.23	0.31	0.19	0.28	0.29	0.30
Total	89.15	89.42	89.92	90.33	90.07	94.21	90.15	89.74	89.69	88.80	89.29	89.02	90.86	97.01	96.54	96.83	96.06	88.68	96.67	97.25

a.p.f.u. (com base em 1.5 oxigénios)																				
Fe	0.917	0.921	0.907	0.860	0.887	0.918	0.851	0.948	0.957	0.940	0.942	0.917	0.957	0.954	0.955	0.955	0.953	0.918	0.954	0.953
Mn	0.038	0.025	0.042	0.088	0.067	0.041	0.096	0.006	0.006	0.012	0.013	0.028	0.005	0.002	0.003	0.002	0.006	0.029	0.002	0.001
Si	0.019	0.023	0.017	0.022	0.020	0.019	0.022	0.024	0.020	0.024	0.022	0.021	0.018	0.023	0.023	0.023	0.020	0.021	0.026	0.025
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Zn	0.005	0.003	0.005	0.004	0.005	0.002	0.004	0.001	0.001	0.002	0.001	0.005	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.005	0.000	0.001
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Co	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Mg	0.001	0.003	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.001	0.001	0.001	0.002	0.003	0.006	0.002	0.002	0.002	0.000	0.000	0.002	0.001	0.007	0.004	0.003	0.004	0.002	0.005	0.008
Al	0.006	0.011	0.011	0.006	0.004	0.002	0.008	0.005	0.002	0.006	0.005	0.009	0.005	0.001	0.001	0.000	0.006	0.009	0.000	0.001
V	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
P	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000
Nb	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001
Ta	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.002	0.001	0.002	0.002	0.003	0.001	0.003	0.002	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003

Amostra	14_b9_OxFe								14_b10_OxFe														
Óxidos wr. %	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Fe2O3	79.93	78.12	77.33	79.34	85.38	92.97	82.28	82.48	83.10	83.62	82.60	84.48	85.29	84.87	83.07	84.33	84.80	85.23	84.17	90.91	92.33	93.42	90.78
Mn2O3	9.73	8.60	9.45	6.46	2.78	0.52	3.93	3.98	0.29	0.36	0.30	0.32	0.41	0.66	0.51	0.65	0.59	0.51	0.39	0.33	0.53	0.25	0.52
SiO2	1.33	1.22	1.40	1.32	1.07	0.86	1.55	1.52	2.59	2.48	2.13	2.17	1.91	2.16	2.41	2.18	1.88	2.12	2.42	2.94	1.34	1.91	1.23
BaO	0.06	0.07	0.03	0.05	0.01	0.00	0.00	0.05	0.05	0.00	0.03	0.03	0.01	0.05	0.02	0.06	0.05	0.02	0.00	0.07	0.00	0.10	0.01
PbO	0.18	0.18	0.06	0.13	0.14	0.31	0.01	0.02	0.02	0.00	0.06	0.11	0.08	0.12	0.04	0.00	0.10	0.12	0.01	0.23	0.17	0.20	0.20
ZnO	0.35	0.66	0.53	0.33	0.21	0.07	0.23	0.39	0.28	0.38	0.20	0.10	0.20	0.35	0.29	0.38	0.11	0.33	0.35	0.01	0.09	0.00	0.08
NiO	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00
CuO	0.05	0.01	0.05	0.01	0.03	0.03	0.06	0.09	0.11	0.13	0.22	0.10	0.05	0.08	0.12	0.06	0.04	0.05	0.13	0.02	0.00	0.00	0.04
CoO	0.07	0.08	0.05	0.12	0.10	0.09	0.10	0.05	0.08	0.04	0.14	0.11	0.09	0.03	0.05	0.07	0.07	0.10	0.10	0.13	0.08	0.08	0.10
MgO	0.01	0.07	0.03	0.07	0.01	0.02	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.02	0.04	0.09	0.07	0.10	0.05	0.08	0.02	0.00	0.01	0.01	0.02
CaO	0.03	0.01	0.01	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.00	0.02	0.01	0.03
K2O	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Na2O	0.08	0.13	0.17	0.06	0.08	0.08	0.25	0.14	0.03	0.05	0.04	0.04	0.05	0.06	0.13	0.05	0.06	0.09	0.09	0.17	0.13	0.16	0.07
Al2O3	0.22	0.32	0.45	0.40	0.10	0.02	0.55	0.56	1.84	1.26	2.00	0.72	0.27	0.33	0.87	0.38	0.38	0.36	1.23	0.17	0.10	0.08	0.35
V2O3	0.01	0.00	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.01	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
P2O5	0.06	0.07	0.05	0.04	0.02	0.04	0.11	0.07	0.02	0.05	0.07	0.11	0.14	0.10	0.11	0.13	0.04	0.14	0.07	0.00	0.03	0.06	0.05
Nb2O5	0.15	0.11	0.21	0.13	0.18	0.11	0.02	0.11	0.11	0.07	0.17	0.18	0.15	0.06	0.08	0.23	0.21	0.16	0.20	0.03	0.10	0.13	0.04
Ta2O5	0.05	0.00	0.00	0.22	0.00	0.03	0.00	0.07	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.06	0.00	0.03	0.18	0.07	0.04	0.00
As2O5	0.00	0.05	0.03	0.00	0.01	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.02	0.00
SO3	0.32	0.31	0.36	0.35	0.13	0.18	0.27	0.32	0.19	0.14	0.21	0.13	0.18	0.18	0.25	0.18	0.18	0.18	0.16	0.29	0.23	0.21	0.25
Total	92.65	90.02	90.25	89.09	90.25	95.34	89.46	89.92	88.71	88.60	88.28	88.64	88.92	89.26	88.06	88.81	88.61	89.58	89.41	95.52	95.25	96.72	93.78

a.p.f.u. (com base em 1.5 oxigénios)																							
Fe	0.851	0.857	0.842	0.877	0.937	0.969	0.902	0.901	0.906	0.917	0.907	0.931	0.941	0.932	0.917	0.928	0.939	0.932	0.915	0.929	0.958	0.951	0.956
Mn	0.105	0.095	0.104	0.072	0.031	0.005	0.044	0.044	0.003	0.004	0.003	0.004	0.005	0.007	0.006	0.007	0.007	0.006	0.004	0.003	0.006	0.003	0.005
Si	0.019	0.018	0.020	0.019	0.016	0.012	0.023	0.022	0.038	0.036	0.031	0.032	0.028	0.032	0.035	0.032	0.028	0.031	0.035	0.040	0.018	0.026	0.017
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	
Pb	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	
Zn	0.004	0.007	0.006	0.004	0.002	0.001	0.003	0.004	0.003	0.004	0.002	0.001	0.002	0.004	0.003	0.004	0.001	0.004	0.004	0.000	0.001	0.000	
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Cu	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	
Co	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
Mg	0.000	0.001	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	
Na	0.002	0.004	0.005	0.002	0.002	0.002	0.007	0.004	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.004	0.001	0.002	0.003	0.003	0.005	0.003	0.004	
Al	0.004	0.005	0.008	0.007	0.002	0.000	0.010	0.010	0.031	0.022	0.034	0.012	0.005	0.006	0.015	0.007	0.007	0.006	0.021	0.003	0.002	0.001	
V	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
P	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	
Nb	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	
Ta	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	

As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S	0.003	0.003	0.004	0.004	0.001	0.002	0.003	0.003	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.003

Amostra	15c_b1_OxFe				15c_b3_OxFe			15c_b5_OxFe				15c_b8_OxFe							15c_b8_oxmn_cr		15e_b2_OxMn_g		
Óxidos wt. %	1	2	3	4	2	3	2	3	4	5	6	2	3	4	5	6	7	8	1	1	2	3	
Fe2O3	92.86	92.40	92.07	83.75	78.28	90.84	84.40	80.68	83.70	74.83	83.91	85.06	85.56	85.62	85.36	84.35	84.83	78.88	86.56	85.82	87.05	87.00	
Mn2O3	0.29	0.24	0.15	1.96	7.93	2.15	2.06	4.89	1.67	9.93	1.96	0.93	1.05	1.23	1.15	1.34	1.55	7.97	2.71	2.32	1.17	0.93	
SiO2	2.08	2.12	2.27	2.05	1.38	1.29	1.93	1.79	1.94	1.64	1.91	1.70	1.50	1.43	1.39	1.35	1.25	0.97	0.91	1.31	1.21	1.17	
BaO	0.03	0.00	0.06	0.05	0.00	0.04	0.00	0.06	0.01	0.08	0.00	0.03	0.05	0.03	0.00	0.05	0.03	0.07	0.10	0.01	0.00	0.00	
PbO	0.07	0.07	0.09	0.03	0.10	0.21	0.02	0.13	0.00	0.00	0.00	0.01	0.08	0.03	0.15	0.00	0.11	0.11	0.01	0.11	0.08	0.06	
ZnO	0.01	0.07	0.04	0.41	0.55	0.15	0.31	0.33	0.33	0.41	0.36	0.16	0.27	0.17	0.17	0.37	0.26	0.43	0.06	0.00	0.00	0.09	
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	0.02	
CuO	0.04	0.00	0.00	0.08	0.05	0.02	0.06	0.06	0.06	0.05	0.00	0.04	0.05	0.08	0.11	0.05	0.04	0.06	0.02	0.00	0.02	0.00	
CoO	0.09	0.06	0.11	0.11	0.00	0.13	0.05	0.12	0.08	0.06	0.00	0.14	0.07	0.11	0.04	0.08	0.11	0.10	0.11	0.11	0.12	0.10	
MgO	0.00	0.01	0.00	0.03	0.02	0.00	0.04	0.07	0.04	0.02	0.05	0.06	0.02	0.05	0.08	0.09	0.08	0.01	0.00	0.29	0.06	0.16	
CaO	0.02	0.00	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.04	0.00	0.03	0.01	0.00	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	
K2O	0.02	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00	0.01	0.01	
Na2O	0.32	0.24	0.24	0.10	0.05	0.02	0.04	0.08	0.01	0.05	0.05	0.10	0.03	0.08	0.07	0.06	0.05	0.04	0.05	0.01	0.07	0.04	
Al2O3	0.05	0.06	0.06	0.55	0.32	0.05	0.28	0.53	0.38	0.50	0.30	0.42	0.37	0.34	0.41	0.41	0.37	0.42	0.02	0.03	0.07	0.09	
V2O3	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.04	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01	0.00	
P2O5	0.03	0.08	0.05	0.07	0.04	0.00	0.05	0.06	0.05	0.03	0.03	0.09	0.17	0.13	0.15	0.07	0.10	0.01	0.03	0.00	0.02	0.03	
Nb2O5	0.12	0.11	0.10	0.09	0.09	0.19	0.09	0.17	0.15	0.21	0.12	0.09	0.09	0.10	0.17	0.10	0.03	0.11	0.20	0.12	0.13	0.12	
Ta2O5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.10	0.12	0.21	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.10	0.17	0.05	
As2O5	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.04	0.03	0.01	0.01	0.00	0.05	0.02	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	
SO3	0.17	0.25	0.21	0.10	0.29	0.32	0.09	0.29	0.11	0.28	0.10	0.26	0.19	0.21	0.21	0.30	0.26	0.22	0.08	0.02	0.12	0.05	
Total	96.19	95.72	95.47	89.45	89.16	95.64	89.57	89.45	88.75	88.34	88.87	89.11	89.56	89.71	89.44	88.75	89.07	89.46	90.87	90.30	90.33	89.94	

a.p.f.u. (com base em 1.5 oxigénios)																						
Fe	0.949	0.947	0.946	0.918	0.865	0.940	0.926	0.885	0.926	0.832	0.927	0.936	0.940	0.939	0.939	0.936	0.939	0.872	0.945	0.940	0.953	0.957
Mn	0.003	0.002	0.002	0.022	0.089	0.022	0.023	0.054	0.019	0.112	0.022	0.010	0.012	0.014	0.013	0.015	0.017	0.089	0.030	0.026	0.013	0.010
Si	0.028	0.029	0.031	0.030	0.020	0.018	0.028	0.026	0.029	0.024	0.028	0.025	0.022	0.021	0.020	0.020	0.018	0.014	0.013	0.019	0.018	0.017
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.000	0.001	0.000	0.004	0.006	0.002	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.002	0.003	0.002	0.002	0.004	0.003	0.005	0.001	0.000	0.000	0.001
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Co	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Mg	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.002	0.002	0.002	0.000	0.000	0.006	0.001	0.004
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Na	0.008	0.006	0.006	0.003	0.001	0.000	0.001	0.002	0.000	0.001	0.001	0.003	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001
Al	0.001	0.001	0.001	0.009	0.005	0.001	0.005	0.009	0.007	0.009	0.005	0.007	0.006	0.006	0.007	0.007	0.006	0.007	0.000	0.001	0.001	0.002
V	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
P	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Nb	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Ta	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000

As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S	0.002	0.003	0.002	0.001	0.003	0.003	0.001	0.003	0.001	0.003	0.001	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001

Amostra	15VII_b2_OxFe	15VII_b3_OxFe			15VII_b4_OxFe		15VII_b4_OxMnI	15VII_C_OxFe		15VII_F_OxFe			15II_b2_oxFe_g						
Óxidos wt. %	2	2	3	4	1	2	1	1	2	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
Fe2O3	78.40	79.65	80.19	78.82	86.47	81.26	88.29	80.66	81.11	79.02	78.38	82.02	84.83	82.29	84.91	84.27	82.79	84.51	81.66
Mn2O3	5.29	3.14	2.61	4.17	2.59	2.77	2.46	5.52	5.52	7.65	7.69	1.76	2.11	2.83	1.80	2.28	2.61	2.30	4.05
SiO2	3.36	3.32	3.30	3.77	2.16	3.62	1.89	3.46	3.38	2.82	2.64	3.49	3.32	3.96	3.17	3.31	3.96	3.22	3.89
BaO	0.03	0.00	0.01	0.09	0.00	0.00	0.07	0.12	0.11	0.18	0.09	0.02	0.01	0.03	0.07	0.10	0.00	0.06	0.00
PbO	0.27	0.66	0.55	0.09	0.36	0.58	0.42	0.35	0.29	0.00	0.06	0.60	0.14	0.09	0.13	0.09	0.02	0.12	0.00
ZnO	0.67	0.62	0.83	0.76	0.55	0.82	0.39	0.62	0.57	0.66	0.74	0.84	0.29	0.45	0.48	0.54	0.29	0.41	0.30
NiO	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
CuO	0.05	0.05	0.05	0.07	0.00	0.03	0.02	0.11	0.11	0.10	0.05	0.04	0.04	0.11	0.05	0.10	0.11	0.04	0.12
CoO	0.09	0.06	0.11	0.04	0.12	0.09	0.09	0.06	0.12	0.09	0.03	0.11	0.13	0.04	0.10	0.07	0.06	0.06	0.06
MgO	0.10	0.02	0.05	0.01	0.05	0.03	0.03	0.06	0.06	0.08	0.10	0.05	0.02	0.05	0.00	0.00	0.02	0.02	0.07
CaO	0.00	0.01	0.04	0.02	0.03	0.02	0.00	0.01	0.01	0.02	0.04	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01
K2O	0.00	0.01	0.02	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.03	0.01
Na2O	0.03	0.02	0.00	0.04	0.04	0.07	0.04	0.06	0.04	0.05	0.06	0.05	0.04	0.00	0.02	0.04	0.03	0.06	0.02
Al2O3	0.70	0.34	0.29	0.20	0.09	0.16	0.09	0.63	0.65	1.13	1.06	0.19	0.12	0.25	0.09	0.08	0.20	0.12	0.52
V2O3	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.02
P2O5	0.18	0.15	0.24	0.07	0.06	0.13	0.02	0.26	0.21	0.40	0.43	0.36	0.00	0.08	0.03	0.00	0.06	0.05	0.09
Nb2O5	0.16	0.13	0.09	0.08	0.11	0.07	0.12	0.21	0.14	0.10	0.11	0.11	0.12	0.21	0.06	0.07	0.07	0.09	0.17
Ta2O5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.08	0.00	0.00	0.35	0.00	0.10	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As2O5	0.05	0.04	0.06	0.00	0.04	0.00	0.02	0.00	0.04	0.00	0.00	0.04	0.12	0.00	0.05	0.03	0.05	0.04	0.00
SO3	0.32	0.21	0.18	0.13	0.09	0.09	0.05	0.32	0.27	0.33	0.28	0.16	0.06	0.07	0.09	0.11	0.11	0.06	0.21
Total	89.70	88.43	88.62	88.38	93.02	89.76	94.11	92.44	92.65	93.03	91.81	89.96	91.40	90.64	91.08	91.12	90.41	91.18	91.19

a.p.f.u. (com base em 1.5 oxigénios)																			
Fe	0.845	0.877	0.881	0.864	0.917	0.882	0.928	0.845	0.848	0.822	0.827	0.888	0.904	0.879	0.909	0.902	0.884	0.903	0.862
Mn	0.058	0.035	0.029	0.046	0.028	0.030	0.026	0.058	0.058	0.081	0.082	0.019	0.023	0.031	0.019	0.025	0.028	0.025	0.043
Si	0.048	0.049	0.048	0.055	0.030	0.052	0.026	0.048	0.047	0.039	0.037	0.050	0.047	0.056	0.045	0.047	0.056	0.046	0.055
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Pb	0.001	0.003	0.002	0.000	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.007	0.007	0.009	0.008	0.006	0.009	0.004	0.006	0.006	0.007	0.008	0.009	0.003	0.005	0.005	0.006	0.003	0.004	0.003
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001
Co	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Mg	0.002	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Ca	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.001
Al	0.012	0.006	0.005	0.003	0.001	0.003	0.001	0.010	0.011	0.018	0.018	0.003	0.002	0.004	0.002	0.001	0.003	0.002	0.009
V	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
P	0.002	0.002	0.003	0.001	0.001	0.002	0.000	0.003	0.002	0.005	0.005	0.004	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001
Nb	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
Ta	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S	0.003	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002

Amostra	15II_b3_oxFe_g				16III_b1_goethite				16III_b2_goethite			
Óxidos wt. %	1	3	4	5	1	2	3	4	1	2	3	4
Fe2O3	84.51	83.71	83.69	82.77	87.67	87.90	87.26	87.55	87.67	87.60	85.64	87.10
Mn2O3	1.98	1.96	1.77	2.95	0.08	0.01	0.08	0.06	0.08	0.00	0.11	0.06
SiO2	3.47	3.80	3.57	3.44	0.49	0.52	0.71	0.54	0.56	0.62	0.84	0.68
BaO	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.05	0.00	0.00	0.04
PbO	0.15	0.08	0.10	0.04	0.21	0.26	0.29	0.14	0.20	0.21	0.33	0.24
ZnO	0.56	0.67	0.64	0.56	0.34	0.40	0.52	0.33	0.27	0.38	0.50	0.48
NiO	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
CuO	0.00	0.01	0.10	0.10	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00
CoO	0.13	0.12	0.12	0.10	0.09	0.14	0.09	0.05	0.09	0.08	0.07	0.08
MgO	0.02	0.02	0.04	0.04	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01
CaO	0.03	0.01	0.03	0.03	0.02	0.04	0.03	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00
K2O	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01
Na2O	0.04	0.01	0.05	0.04	0.02	0.01	0.00	0.06	0.04	0.00	0.02	0.02
Al2O3	0.05	0.11	0.03	0.18	0.07	0.06	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.05
V2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.02	0.00
P2O5	0.27	0.31	0.35	0.38	1.04	1.06	0.90	0.92	1.20	1.24	1.93	1.24
Nb2O5	0.07	0.06	0.09	0.06	0.11	0.17	0.17	0.05	0.10	0.16	0.14	0.18
Ta2O5	0.00	0.01	0.17	0.00	0.09	0.05	0.11	0.12	0.00	0.06	0.33	0.00
As2O5	0.05	0.04	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00	0.02	0.00	0.04
SO3	0.03	0.03	0.03	0.11	0.01	0.01	0.03	0.01	0.00	0.04	0.03	0.00
Total	91.38	90.95	90.85	90.80	90.30	90.68	90.28	90.00	90.31	90.47	90.04	90.25
a.p.f.u. (com base em 1.5 oxigénios)												
Fe	0.899	0.891	0.895	0.883	0.961	0.959	0.957	0.963	0.958	0.955	0.932	0.952
Mn	0.021	0.021	0.019	0.032	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001
Si	0.049	0.054	0.051	0.049	0.007	0.008	0.010	0.008	0.008	0.009	0.012	0.010
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Zn	0.006	0.007	0.007	0.006	0.004	0.004	0.006	0.004	0.003	0.004	0.005	0.005
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Co	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Mg	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
K	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001
Al	0.001	0.002	0.001	0.003	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
V	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
P	0.003	0.004	0.004	0.005	0.013	0.013	0.011	0.011	0.015	0.015	0.024	0.015
Nb	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001
Ta	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000

As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Pirolusite

Tabela 12.12 – Dados obtidos, em microsonda eletrônica, de pirolusite, em wt %. Os valores de SnO₂, TiO₂, Cr₂O₃, Au₂O, Ag₂O e ZrO₂ encontram-se abaixo do limite de detecção (cf. anexo 5 – tabela 12.8).

wt %	6_b2_OxMn_ram					6_b6_OxMn_ram				6_b7_OxMn_ram		6Bb_b4_OxMn_r	6Bb_b4_OxMn		6Bb_b5_OxMn_R				6Bb_b6_OxFe
Sample	1	2	3	4	5	3	8	9	11	1	4	3	1	2	2	3	4	5	1
MnO2	98.64	97.30	98.72	97.74	99.34	97.89	98.05	97.00	97.94	98.13	98.26	99.91	99.57	99.74	99.97	100.22	99.52	99.55	99.34
Fe2O3	0.41	0.45	0.35	0.41	0.41	0.24	0.47	0.53	0.25	0.38	0.38	0.29	0.20	0.21	0.15	0.20	0.40	0.32	0.50
NiO	0.01	0.04	0.05	0.00	0.00	0.01	0.00	0.05	0.01	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00
K2O	0.00	0.14	0.02	0.12	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.38
BaO	0.12	0.18	0.11	0.11	0.23	0.04	0.00	0.01	0.07	0.08	0.13	0.07	0.06	0.00	0.02	0.07	0.10	0.06	0.03
PbO	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.06	0.09	0.00	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.02	0.01
Na2O	0.04	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.03	0.07	0.03	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.05
ZnO	0.17	0.35	0.27	0.11	0.29	0.26	0.22	0.41	0.35	0.38	0.31	0.13	0.08	0.13	0.00	0.02	0.09	0.00	0.00
CuO	0.31	0.28	0.21	0.30	0.49	0.43	0.45	0.58	0.57	0.58	0.57	0.08	0.04	0.03	0.08	0.03	0.00	0.05	0.08
CoO	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	0.03	0.01	0.00	0.03	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00
CaO	0.09	0.06	0.07	0.08	0.04	0.06	0.07	0.05	0.05	0.04	0.05	0.07	0.07	0.06	0.07	0.09	0.05	0.06	0.09
Al2O3	0.04	0.07	0.02	0.06	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
Bi2O3	0.00	0.00	0.14	0.14	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.04	0.11	0.00	0.01	0.03	0.01	0.00
V2O3	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00
P2O5	0.00	0.02	0.06	0.03	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ta2O5	0.03	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05	0.10	0.15	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.12
As2O5	0.02	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.02	0.00	0.03	0.04	0.00
SiO2	0.46	0.50	0.39	0.52	0.22	1.51	0.38	1.08	0.86	0.55	0.69	0.25	0.46	0.46	0.33	0.22	0.43	0.30	0.10
WO3	0.00	0.00	0.19	0.16	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10
SO3	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.03	0.04	0.00	0.01	0.00	0.02	0.05	0.00
Total	100.35	99.41	100.77	99.84	101.23	100.57	99.79	99.85	100.29	100.43	100.80	100.94	100.72	100.82	100.86	100.91	100.75	100.52	100.81
a.p.f.u. (com base em 2 oxigénios)																			
Mn	0.985	0.982	0.984	0.982	0.987	0.971	0.985	0.973	0.978	0.981	0.979	0.991	0.988	0.990	0.991	0.994	0.988	0.991	0.990
Fe	0.004	0.005	0.004	0.004	0.004	0.003	0.005	0.006	0.003	0.004	0.004	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.004	0.003	0.005
Ni	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.003	0.000	0.002	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007
Ba	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001
Zn	0.002	0.004	0.003	0.001	0.003	0.003	0.002	0.004	0.004	0.004	0.003	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Cu	0.003	0.003	0.002	0.003	0.005	0.005	0.005	0.006	0.006	0.006	0.006	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001
Co	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Al	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Bi	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
V	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Pb	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ta	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Si	0.007	0.007	0.006	0.008	0.003	0.022	0.006	0.016	0.012	0.008	0.010	0.004	0.007	0.007	0.005	0.003	0.006	0.004	0.001
W	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000

wt %	6Bb_b6_OxMn			6Bb_b7_OxMn_r			6IA_A1_OxMn_cr		6IA_A3_OxMn				6IA_A3_OxFE		6IA_B2_OxMn_R						6IA_B2_OxMn	
Sample	2	3	4	1	4	5	5	2	3	4	5	1	1	2	3	4	5	6	1			
MnO2	98.81	98.88	98.45	98.45	98.80	99.38	96.89	96.49	96.38	96.10	97.12	96.81	99.11	98.74	97.90	97.57	99.12	97.28	96.79			
Fe2O3	0.53	0.50	1.45	0.32	0.43	0.41	1.53	1.48	1.69	1.67	1.35	1.60	0.24	0.25	0.58	0.61	0.23	0.48	1.30			
NiO	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.02	0.01	0.06	0.00	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00			
K2O	0.32	0.64	0.01	0.20	0.33	0.25	0.25	0.30	0.30	0.31	0.34	0.27	0.01	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00			
BaO	0.24	0.29	0.20	0.81	0.07	0.41	0.37	0.53	0.57	0.81	0.64	0.39	0.07	0.08	0.45	0.12	0.10	0.06	0.06			
PbO	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.03	0.07	0.10	0.00	0.00	0.03	0.04	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00			
Na2O	0.05	0.03	0.00	0.00	0.03	0.05	0.04	0.05	0.02	0.07	0.03	0.06	0.00	0.05	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02			
ZnO	0.07	0.01	0.03	0.03	0.12	0.01	0.10	0.04	0.05	0.12	0.20	0.06	0.06	0.06	0.06	0.01	0.05	0.00	0.01			
CuO	0.10	0.12	0.04	0.02	0.08	0.03	0.13	0.13	0.11	0.15	0.11	0.10	0.01	0.08	0.06	0.04	0.03	0.06	0.01			
CoO	0.02	0.00	0.03	0.05	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.05	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00			
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.05	0.03	0.02	0.03	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00			
CaO	0.06	0.03	0.06	0.06	0.08	0.06	0.09	0.12	0.10	0.11	0.12	0.10	0.06	0.11	0.08	0.05	0.10	0.07	0.07			
Al2O3	0.00	0.02	0.03	0.08	0.00	0.05	0.12	0.14	0.11	0.21	0.17	0.09	0.01	0.00	0.03	0.04	0.00	0.03	0.03			
Bi2O3	0.10	0.14	0.05	0.00	0.03	0.01	0.03	0.10	0.00	0.07	0.00	0.02	0.00	0.07	0.04	0.00	0.04	0.00	0.06			
V2O3	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
P2O5	0.00	0.01	0.01	0.06	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.05	0.01	0.01	0.00			
Ta2O5	0.15	0.01	0.00	0.00	0.03	0.06	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.17	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00			
As2O5	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.04	0.00	0.05	0.02	0.00	0.00			
SiO2	0.13	0.18	0.12	0.47	0.16	0.17	0.13	0.13	0.14	0.14	0.14	0.12	0.52	0.53	0.45	0.28	0.36	0.25	0.48			
WO3	0.00	0.00	0.16	0.17	0.07	0.00	0.00	0.03	0.00	0.32	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.22	0.15	0.11			
SO3	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.05	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00			
Total	100.62	100.86	100.71	100.77	100.28	100.95	99.75	99.65	99.65	100.30	100.48	99.93	100.34	100.03	99.86	98.98	100.30	98.52	98.94			

a.p.f.u. (com base em 2 oxigénios)

Mn	0.988	0.987	0.983	0.983	0.989	0.989	0.979	0.978	0.977	0.971	0.977	0.977	0.988	0.987	0.984	0.987	0.990	0.989	0.980
Fe	0.006	0.005	0.016	0.004	0.005	0.004	0.017	0.016	0.019	0.018	0.015	0.018	0.003	0.003	0.006	0.007	0.002	0.005	0.014
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.006	0.012	0.000	0.004	0.006	0.005	0.005	0.006	0.006	0.006	0.006	0.005	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
Ba	0.001	0.002	0.001	0.005	0.000	0.002	0.002	0.003	0.003	0.005	0.004	0.002	0.000	0.000	0.003	0.001	0.001	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001
Zn	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000
Co	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001
Al	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.002	0.002	0.002	0.004	0.003	0.002	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001

Bi	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
V	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Ta	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Si	0.002	0.003	0.002	0.007	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.008	0.008	0.006	0.004	0.005	0.004	0.007
W	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000
S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000

wt %	9XI_b1_OxMn_ra				9XI_b2_OxMn_ra						9XI_b4_OxMn_Ra					
Sample	2	3	4	5	1	2	3	5	6	7	8	1	2	3	4	5
MnO2	96.96	97.60	96.69	96.12	97.55	98.33	97.80	98.52	96.78	98.48	98.49	98.44	96.84	96.50	96.80	97.65
Fe2O3	0.45	0.68	1.48	0.68	0.71	0.47	0.56	0.52	0.71	0.95	0.88	0.21	0.24	0.28	0.26	0.25
NiO	0.02	0.00	0.03	0.05	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.12	0.15	0.14	0.19	0.19	0.06	0.19	0.08	0.13	0.06	0.10	0.11	0.08	0.20	0.10	0.13
PbO	0.14	0.17	0.52	0.23	0.47	0.17	0.22	0.11	0.20	0.11	0.10	0.15	0.10	0.34	0.26	0.24
Na2O	0.05	0.08	0.05	0.10	0.09	0.06	0.10	0.08	0.04	0.07	0.07	0.05	0.09	0.09	0.10	0.07
ZnO	0.75	0.80	0.44	0.74	0.22	0.19	0.26	0.43	0.39	0.10	0.13	0.54	0.55	0.62	0.56	0.51
CuO	0.09	0.09	0.06	0.09	0.03	0.02	0.04	0.07	0.01	0.06	0.11	0.35	0.06	0.08	0.07	0.03
CoO	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.02	0.05	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00
MgO	0.02	0.01	0.01	0.02	0.05	0.01	0.07	0.01	0.06	0.02	0.05	0.01	0.00	0.02	0.01	0.02
CaO	0.15	0.13	0.11	0.12	0.13	0.12	0.13	0.15	0.15	0.12	0.12	0.11	0.19	0.16	0.14	0.10
Al2O3	0.12	0.06	0.12	0.07	0.22	0.13	0.21	0.11	0.23	0.15	0.15	0.06	0.16	0.21	0.17	0.13
Bi2O3	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.06	0.04	0.00	0.06	0.05	0.00	0.12
V2O3	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
P2O5	0.06	0.04	0.22	0.40	0.04	0.01	0.07	0.00	0.25	0.02	0.07	0.00	0.06	0.08	0.06	0.09
Ta2O5	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.11	0.00
As2O5	0.03	0.00	0.04	0.05	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
SiO2	0.36	0.28	0.24	0.73	0.48	0.36	0.34	0.34	0.53	0.21	0.22	0.28	0.53	0.55	0.58	0.51
WO3	0.10	0.08	0.10	0.00	0.19	0.03	0.00	0.08	0.00	0.13	0.00	0.00	0.14	0.01	0.00	0.06
SO3	0.06	0.03	0.05	0.04	0.09	0.05	0.04	0.01	0.02	0.06	0.06	0.05	0.03	0.04	0.02	0.01
Total	99.50	100.20	100.30	99.75	100.50	100.20	100.11	100.58	99.55	100.61	100.62	100.38	99.19	99.25	99.24	99.92

a.p.f.u. (com base em 2 oxigénios)																
Mn	0.980	0.981	0.972	0.967	0.976	0.984	0.980	0.984	0.974	0.982	0.982	0.986	0.980	0.977	0.979	0.981
Fe	0.005	0.007	0.016	0.007	0.008	0.005	0.006	0.006	0.008	0.010	0.010	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003
Ni	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ba	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001
Pb	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001
Na	0.001	0.002	0.001	0.003	0.003	0.002	0.003	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.003	0.003	0.003	0.002
Zn	0.008	0.009	0.005	0.008	0.002	0.002	0.003	0.005	0.004	0.001	0.001	0.006	0.006	0.007	0.006	0.005
Cu	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.004	0.001	0.001	0.001	0.000
Co	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Ca	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002
Al	0.002	0.001	0.002	0.001	0.004	0.002	0.004	0.002	0.004	0.003	0.003	0.001	0.003	0.004	0.003	0.002
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
V	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.001	0.000	0.003	0.005	0.000	0.000	0.001	0.000	0.003	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001
Ta	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Si	0.005	0.004	0.003	0.011	0.007	0.005	0.005	0.005	0.008	0.003	0.003	0.004	0.008	0.008	0.009	0.007
W	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
S	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

wt %	9XI_b5_OxMn_ra								
Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9
MnO2	97.01	96.73	96.98	97.16	97.53	96.59	98.84	98.32	97.45
Fe2O3	0.34	0.39	0.48	0.39	0.38	0.27	0.21	0.26	0.56
NiO	0.01	0.00	0.02	0.05	0.02	0.06	0.00	0.00	0.03
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.16	0.09	0.13	0.11	0.10	0.08	0.13	0.06	0.14
PbO	0.22	0.28	0.21	0.29	0.26	0.19	0.30	0.22	0.32
Na2O	0.09	0.09	0.06	0.06	0.11	0.10	0.05	0.05	0.08
ZnO	0.78	0.77	0.36	0.56	0.53	0.74	0.62	0.75	0.64
CuO	0.03	0.05	0.06	0.06	0.11	0.12	0.13	0.10	0.20
CoO	0.00	0.05	0.02	0.00	0.00	0.05	0.02	0.01	0.06
MgO	0.02	0.00	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02
CaO	0.15	0.12	0.14	0.12	0.15	0.11	0.09	0.13	0.10
Al2O3	0.12	0.13	0.32	0.14	0.14	0.11	0.03	0.09	0.10
Bi2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
V2O3	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
P2O5	0.13	0.12	0.45	0.08	0.00	0.12	0.07	0.00	0.09
Ta2O5	0.04	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	0.04	0.18
As2O5	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02
SiO2	0.65	0.65	0.49	0.32	0.31	0.63	0.32	0.31	0.46
WO3	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00
SO3	0.00	0.05	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03	0.05	0.04
Total	99.77	99.54	99.76	99.39	99.68	99.27	100.90	100.40	100.50
a.p.f.u. (com base em 2 oxigénios)									
Mn	0.976	0.976	0.973	0.983	0.984	0.977	0.985	0.985	0.977
Fe	0.004	0.004	0.005	0.004	0.004	0.003	0.002	0.003	0.006
Ni	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ba	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001
Pb	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Na	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.001	0.001	0.002
Zn	0.008	0.008	0.004	0.006	0.006	0.008	0.007	0.008	0.007
Cu	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002

Co	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001
Mg	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002
Al	0.002	0.002	0.006	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
V	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.002	0.001	0.006	0.001	0.000	0.002	0.001	0.000	0.001
Ta	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Si	0.009	0.009	0.007	0.005	0.004	0.009	0.005	0.005	0.007
W	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000

9XI_b6_OxMn_ra						9XI_b7_OxMn_Ra								9XI_b8_oxmn_ra				
Sample	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
MnO2	96.93	97.42	96.94	98.91	96.71	97.94	97.55	98.32	97.59	97.40	97.39	97.79	98.12	98.31	98.22	98.25	98.17	96.32
Fe2O3	0.29	0.30	0.35	0.29	0.33	0.41	0.30	0.38	0.39	0.37	0.43	0.33	0.30	0.41	0.36	0.62	0.44	0.65
NiO	0.00	0.00	0.03	0.02	0.03	0.01	0.03	0.00	0.03	0.03	0.00	0.03	0.01	0.05	0.03	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.16	0.15	0.10	0.09	0.16	0.07	0.08	0.13	0.12	0.09	0.14	0.10	0.16	0.06	0.09	0.04	0.08	0.13
PbO	0.22	0.20	0.14	0.16	0.16	0.18	0.10	0.12	0.11	0.13	0.13	0.09	0.11	0.04	0.17	0.04	0.21	0.17
Na2O	0.04	0.02	0.05	0.03	0.09	0.05	0.03	0.02	0.06	0.01	0.02	0.07	0.03	0.05	0.04	0.06	0.05	0.06
ZnO	0.57	0.50	0.70	0.25	0.73	0.65	0.75	0.68	0.79	0.51	0.68	0.47	0.55	0.47	0.36	0.18	0.42	0.28
CuO	0.05	0.03	0.01	0.05	0.03	0.01	0.04	0.04	0.07	0.00	0.04	0.08	0.06	0.01	0.06	0.04	0.04	0.02
CoO	0.07	0.00	0.00	0.03	0.04	0.03	0.00	0.05	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
MgO	0.03	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01	0.07
CaO	0.13	0.16	0.16	0.12	0.17	0.13	0.11	0.13	0.12	0.11	0.18	0.15	0.14	0.20	0.15	0.13	0.16	0.21
Al2O3	0.09	0.09	0.12	0.04	0.13	0.12	0.09	0.11	0.12	0.15	0.13	0.10	0.09	0.08	0.08	0.15	0.12	0.25
Bi2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.07	0.00	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
V2O3	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P2O5	0.23	0.14	0.16	0.02	0.15	0.07	0.03	0.02	0.10	0.19	0.06	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.03	0.29
Ta2O5	0.16	0.06	0.05	0.00	0.30	0.18	0.05	0.00	0.00	0.00	0.11	0.07	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As2O5	0.00	0.03	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.04
SiO2	0.65	0.56	0.61	0.19	0.57	0.42	0.50	0.39	0.26	0.61	0.35	0.34	0.30	0.34	0.28	0.21	0.37	0.54
WO3	0.20	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10
SO3	0.03	0.04	0.01	0.01	0.05	0.00	0.01	0.01	0.01	0.04	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.03	0.00	0.07
0	99.85	99.82	99.45	100.27	99.66	100.29	99.70	100.48	99.98	99.66	99.71	99.65	100.06	100.04	99.91	99.81	100.09	99.19
a.p.f.u. (com base em 2 oxigénios)																		
Mn	0.975	0.979	0.977	0.990	0.975	0.981	0.982	0.983	0.982	0.978	0.982	0.985	0.985	0.985	0.987	0.986	0.984	0.972
Fe	0.003	0.003	0.004	0.003	0.004	0.005	0.003	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004	0.003	0.004	0.004	0.007	0.005	0.007
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ba	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Pb	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001
Na	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.001	0.001	0.001	0.002	0.000	0.000	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002

Zn	0.006	0.005	0.008	0.003	0.008	0.007	0.008	0.007	0.008	0.005	0.007	0.005	0.006	0.005	0.004	0.002	0.004	0.003
Cu	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Co	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002
Ca	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003
Al	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.004
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
V	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.003	0.002	0.002	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004
Ta	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Si	0.009	0.008	0.009	0.003	0.008	0.006	0.007	0.006	0.004	0.009	0.005	0.005	0.004	0.005	0.004	0.003	0.005	0.008
W	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001

wt %	9XI_b9_OxMn_ra									9XI_b10_OxMn_ra						14_b2_OxMn_ram		14_b3_OxMn_ram		
Sample	1	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	2	6	1	5	6
MnO2	97.71	97.85	97.69	96.94	98.06	98.84	98.09	96.43	98.26	97.10	98.19	98.14	97.79	96.86	96.50	98.85	99.34	98.55	97.49	97.16
Fe2O3	0.24	0.38	0.27	0.59	0.22	0.25	0.26	0.32	0.28	0.30	0.33	0.30	0.36	0.34	0.32	0.88	0.52	0.76	1.48	1.51
NiO	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
BaO	0.10	0.07	0.06	0.03	0.02	0.06	0.12	0.06	0.08	0.13	0.14	0.12	0.22	0.24	0.24	0.05	0.18	0.14	0.06	0.08
PbO	0.03	0.13	0.08	0.09	0.08	0.08	0.13	0.11	0.07	0.18	0.13	0.17	0.22	0.26	0.20	0.04	0.08	0.00	0.00	0.09
Na2O	0.05	0.05	0.06	0.07	0.05	0.01	0.09	0.07	0.04	0.08	0.06	0.07	0.04	0.07	0.07	0.07	0.08	0.11	0.06	0.10
ZnO	0.74	0.53	0.41	0.63	0.57	0.36	0.35	0.39	0.48	0.69	0.78	0.68	0.77	0.74	0.69	0.04	0.08	0.07	0.00	0.02
CuO	0.05	0.06	0.00	0.05	0.10	0.02	0.03	0.07	0.08	0.00	0.00	0.00	0.05	0.01	0.04	0.07	0.07	0.09	0.04	0.07
CoO	0.00	0.00	0.00	0.06	0.02	0.00	0.04	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.04
MgO	0.00	0.04	0.04	0.03	0.05	0.03	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01	0.03	0.02	0.00	0.00
CaO	0.19	0.16	0.17	0.12	0.19	0.17	0.18	0.23	0.19	0.11	0.14	0.14	0.13	0.14	0.19	0.10	0.03	0.15	0.16	0.14
Al2O3	0.07	0.11	0.07	0.14	0.04	0.08	0.08	0.04	0.04	0.17	0.16	0.08	0.15	0.16	0.19	0.20	0.18	0.18	0.17	0.19
Bi2O3	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.05	0.02	0.00	0.03	0.03	0.00
V2O3	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.04	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
P2O5	0.02	0.06	0.01	0.05	0.01	0.00	0.00	0.02	0.02	0.11	0.08	0.02	0.06	0.17	0.21	0.00	0.03	0.00	0.01	0.04
Ta2O5	0.00	0.05	0.26	0.00	0.00	0.10	0.08	0.00	0.09	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00
As2O5	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.02
SiO2	0.27	0.28	0.16	0.33	0.28	0.23	0.20	0.65	0.48	0.42	0.37	0.43	0.37	0.47	0.58	0.25	0.12	0.20	0.21	0.25
WO3	0.24	0.18	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
SO3	0.00	0.00	0.06	0.04	0.00	0.01	0.00	0.04	0.00	0.03	0.02	0.03	0.01	0.01	0.02	0.09	0.07	0.03	0.01	0.02
Total	99.75	99.96	99.37	99.19	99.83	100.21	99.70	98.47	100.20	99.48	100.50	100.29	100.22	99.56	99.32	100.87	100.88	100.33	99.79	99.76

a.p.f.u. (com base em 2 oxigénios)																				
Mn	0.985	0.983	0.987	0.981	0.986	0.989	0.988	0.981	0.984	0.980	0.981	0.983	0.982	0.978	0.975	0.982	0.987	0.985	0.980	0.977
Fe	0.003	0.004	0.003	0.006	0.002	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003	0.004	0.003	0.004	0.004	0.004	0.009	0.006	0.008	0.016	0.017
Ni	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Ba	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000

Pb	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.000	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003
Zn	0.008	0.006	0.004	0.007	0.006	0.004	0.004	0.004	0.005	0.007	0.008	0.007	0.008	0.008	0.007	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000
Cu	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001
Co	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
Mg	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Ca	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.000	0.002	0.002	0.002
Al	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.001	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
V	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.002	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ta	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Si	0.004	0.004	0.002	0.005	0.004	0.003	0.003	0.010	0.007	0.006	0.005	0.006	0.005	0.007	0.008	0.004	0.002	0.003	0.003	0.004
W	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000

wt %	14_b5_oxFeMn	14_b7_OxMn_ram			14_b9_OxMn_ram			15c_b1_OxMn_R				15c_b2_OxMn_R		15c_b3_OxMn_R		
Sample	2	2	3	4	4	5	7	1	2	3	4	2	3	2	5	6
MnO2	96.48	97.81	98.30	98.03	98.01	99.48	98.38	99.16	98.83	98.72	98.24	99.11	96.65	99.66	99.78	99.52
Fe2O3	1.60	0.65	0.53	0.99	0.99	0.55	1.17	0.44	0.32	0.41	0.32	0.48	1.41	0.28	0.29	0.28
NiO	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.03
K2O	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.36	0.27	0.00	0.09	0.00	0.22	0.13	0.05
BaO	0.39	0.04	0.05	0.09	0.13	0.08	0.02	0.21	0.30	0.24	0.03	0.21	0.07	0.19	0.11	0.18
PbO	0.21	0.06	0.00	0.06	0.00	0.11	0.04	0.00	0.08	0.15	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00
Na2O	0.31	0.06	0.01	0.11	0.07	0.05	0.10	0.06	0.10	0.05	0.11	0.06	0.00	0.05	0.00	0.01
ZnO	0.10	0.04	0.13	0.20	0.07	0.00	0.01	0.13	0.00	0.00	0.05	0.09	0.06	0.00	0.08	0.06
CuO	0.05	0.02	0.00	0.05	0.05	0.00	0.02	0.07	0.01	0.10	0.09	0.12	0.00	0.00	0.02	0.08
CoO	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.03	0.00	0.05
MgO	0.04	0.02	0.03	0.04	0.00	0.03	0.00	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.00	0.02	0.00
CaO	0.04	0.07	0.10	0.13	0.03	0.10	0.09	0.02	0.06	0.03	0.18	0.01	0.03	0.03	0.00	0.00
Al2O3	0.69	0.14	0.16	0.23	0.16	0.16	0.13	0.27	0.25	0.26	0.18	0.18	0.16	0.13	0.09	0.04
Bi2O3	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.05	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
V2O3	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
P2O5	0.02	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ta2O5	0.00	0.00	0.00	0.08	0.06	0.04	0.09	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.07	0.07	0.00
As2O5	0.03	0.01	0.05	0.04	0.01	0.00	0.00	0.04	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
SiO2	0.24	0.27	0.20	0.33	0.22	0.20	0.30	0.12	0.09	0.07	0.10	0.12	0.16	0.04	0.02	0.10
WO3	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.00
SO3	0.12	0.06	0.02	0.06	0.05	0.04	0.03	0.09	0.00	0.03	0.04	0.06	0.02	0.06	0.02	0.08
Total	100.85	99.37	99.65	100.54	99.85	100.86	100.43	100.69	100.46	100.52	99.61	100.69	98.76	100.80	100.65	100.48
a.p.f.u. (com base em 2 oxigénios)																
Mn	0.964	0.985	0.987	0.978	0.984	0.988	0.982	0.987	0.989	0.987	0.988	0.988	0.981	0.991	0.994	0.992
Fe	0.017	0.007	0.006	0.011	0.011	0.006	0.013	0.005	0.004	0.004	0.004	0.005	0.016	0.003	0.003	0.003
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

K	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.007	0.005	0.000	0.002	0.000	0.004	0.002	0.001
Ba	0.002	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.002	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001
Pb	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.009	0.002	0.000	0.003	0.002	0.001	0.003	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000
Zn	0.001	0.000	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001
Cu	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001
Co	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Mg	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
Ca	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	0.012	0.002	0.003	0.004	0.003	0.003	0.002	0.005	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.001
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
V	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ta	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Si	0.004	0.004	0.003	0.005	0.003	0.003	0.004	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.000	0.001
W	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
S	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001

wt %	15c_b5_OxMn_r						15c_b6_OxMn_ro		15c_b8_OxMn_R		15c_b10_OxMn_r	15e_b1_OxMn_Ra		15e_b1_OxMn_cr	15e_b2_OxMn_Ra		15e_b5_OxMn_ra			
Sample	1	2	3	4	5	6	1	2	2	3	6	3	1	3	1	2	1	2	3	4
MnO2	99.17	99.11	99.06	99.33	99.44	98.64	98.01	97.90	98.84	98.30	98.24	96.89	99.84	96.36	99.09	98.41	99.19	99.21	98.66	99.41
Fe2O3	0.54	0.34	0.38	0.43	0.33	0.39	0.95	0.96	0.88	1.07	1.23	1.13	0.33	1.64	0.31	0.53	0.37	0.28	0.47	0.37
NiO	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.04	0.00	0.02	0.01
K2O	0.13	0.17	0.21	0.10	0.09	0.25	0.20	0.21	0.17	0.32	0.15	0.11	0.02	0.23	0.07	0.00	0.11	0.03	0.17	0.03
BaO	0.26	0.24	0.35	0.15	0.21	0.39	0.52	0.53	0.08	0.17	0.26	0.41	0.21	0.46	0.55	0.06	0.33	0.32	0.34	0.22
PbO	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	0.07	0.12	0.10	0.58	0.40	0.19	0.41	0.04	0.39	0.17	0.09	0.08	0.00	0.03	0.20
Na2O	0.00	0.07	0.03	0.02	0.06	0.04	0.05	0.07	0.04	0.08	0.05	0.03	0.01	0.03	0.05	0.07	0.06	0.03	0.04	0.01
ZnO	0.05	0.02	0.12	0.07	0.00	0.13	0.00	0.01	0.01	0.08	0.09	0.14	0.00	0.06	0.04	0.14	0.00	0.01	0.04	0.01
CuO	0.05	0.05	0.02	0.03	0.07	0.05	0.02	0.11	0.00	0.05	0.07	0.00	0.03	0.06	0.06	0.02	0.07	0.01	0.01	0.03
CoO	0.02	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.04	0.00	0.06	0.00	0.02
MgO	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.02	0.04	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.02	0.00	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01
CaO	0.04	0.04	0.02	0.04	0.05	0.03	0.06	0.09	0.04	0.04	0.02	0.12	0.03	0.06	0.04	0.13	0.03	0.02	0.00	0.04
Al2O3	0.13	0.18	0.20	0.13	0.14	0.19	0.48	0.48	0.07	0.13	0.13	0.30	0.20	0.54	0.29	0.40	0.18	0.17	0.22	0.24
Bi2O3	0.07	0.05	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.02	0.00	0.07
V2O3	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02
P2O5	0.00	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00
Ta2O5	0.00	0.07	0.07	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.05
As2O5	0.05	0.00	0.06	0.02	0.02	0.04	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00
SiO2	0.12	0.09	0.07	0.09	0.09	0.10	0.13	0.15	0.09	0.06	0.06	0.13	0.10	0.19	0.10	0.18	0.07	0.10	0.17	0.11
WO3	0.13	0.00	0.00	0.05	0.04	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.18	0.00
SO3	0.03	0.02	0.01	0.04	0.02	0.05	0.06	0.05	0.02	0.07	0.03	0.00	0.01	0.02	0.00	0.06	0.03	0.04	0.05	0.05
Total	100.83	100.51	100.63	100.55	100.73	100.38	100.74	100.80	100.84	100.81	100.77	99.84	100.93	100.33	100.79	100.22	100.65	100.45	100.43	100.89
a.p.f.u. (com base em 2 oxigénios)																				
Mn	0.988	0.990	0.989	0.990	0.991	0.988	0.979	0.978	0.987	0.983	0.982	0.979	0.991	0.970	0.989	0.983	0.990	0.991	0.986	0.989
Fe	0.006	0.004	0.004	0.005	0.004	0.004	0.010	0.010	0.010	0.012	0.013	0.012	0.004	0.018	0.003	0.006	0.004	0.003	0.005	0.004
Ni	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.002	0.003	0.004	0.002	0.002	0.005	0.004	0.004	0.003	0.006	0.003	0.002	0.000	0.004	0.001	0.000	0.002	0.001	0.003	0.001

Ba	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.003	0.003	0.000	0.001	0.001	0.002	0.001	0.003	0.003	0.000	0.002	0.002	0.002	0.001
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.001	0.002	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001
Na	0.000	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.000
Zn	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Co	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.002	0.000	0.001	0.001	0.002	0.000	0.000	0.001
Al	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003	0.008	0.008	0.001	0.002	0.002	0.005	0.003	0.009	0.005	0.007	0.003	0.003	0.004	0.004
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
V	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ta	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Si	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.003	0.001	0.003	0.001	0.001	0.002	0.002
W	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001

wt %	15e_b6_OxMn_Ra						15II_b1_OxMn_r			15II_b2_OxMn_R				15II_b3_OxMn_r			
Sample	1	2	3	4	5	6	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3	4
MnO2	97.51	96.87	97.68	96.23	96.10	97.79	98.19	98.33	98.54	98.57	98.97	98.02	98.32	98.71	98.87	98.66	99.35
Fe2O3	0.33	0.23	0.27	0.35	0.40	0.44	0.54	0.49	0.44	0.24	0.19	0.24	0.30	0.21	0.23	0.35	0.23
NiO	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.03	0.01
K2O	0.05	0.12	0.23	0.34	0.15	0.21	0.01	0.09	0.07	0.00	0.00	0.03	0.00	0.05	0.06	0.00	0.23
BaO	0.32	0.35	0.50	0.55	0.34	0.39	0.06	0.09	0.04	0.01	0.08	0.06	0.01	0.07	0.15	0.05	0.15
PbO	0.04	0.09	0.21	0.20	0.07	0.05	0.11	0.07	0.06	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
Na2O	0.03	0.02	0.05	0.07	0.06	0.05	0.05	0.03	0.03	0.05	0.05	0.11	0.06	0.05	0.15	0.05	0.16
ZnO	0.08	0.00	0.00	0.09	0.02	0.12	0.09	0.14	0.04	0.15	0.04	0.00	0.13	0.03	0.09	0.00	0.03
CuO	0.05	0.02	0.11	0.09	0.06	0.04	0.09	0.04	0.04	0.08	0.08	0.02	0.08	0.02	0.14	0.06	0.05
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
MgO	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00
CaO	0.03	0.02	0.03	0.05	0.03	0.05	0.35	0.05	0.08	0.25	0.28	0.24	0.20	0.15	0.18	0.20	0.14
Al2O3	0.27	0.22	0.24	0.28	0.20	0.24	0.06	0.12	0.14	0.04	0.03	0.03	0.05	0.06	0.04	0.14	0.08
Bi2O3	0.00	0.07	0.00	0.02	0.05	0.00	0.02	0.01	0.13	0.01	0.14	0.03	0.06	0.02	0.00	0.02	0.01
V2O3	0.00	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00
P2O5	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00
Ta2O5	0.00	0.07	0.00	0.00	0.05	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.07	0.00	0.00	0.38	0.05
As2O5	0.00	0.05	0.02	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.03	0.02	0.02
SiO2	0.12	0.09	0.09	0.08	0.09	0.12	0.34	0.26	0.26	0.49	0.45	0.32	0.46	0.23	0.21	0.22	0.08
WO3	0.00	0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.16	0.09	0.09	0.00	0.00	0.00
SO3	0.03	0.04	0.04	0.05	0.01	0.02	0.02	0.02	0.08	0.00	0.01	0.03	0.03	0.00	0.02	0.01	0.04
Total	98.89	98.78	99.50	98.42	97.64	99.54	100.06	99.80	100.09	99.90	100.37	99.49	99.91	99.73	100.19	100.24	100.62
a.p.f.u. (com base em 2 oxigénios)																	
Mn	0.989	0.987	0.988	0.985	0.989	0.987	0.984	0.987	0.986	0.987	0.987	0.987	0.985	0.991	0.989	0.987	0.991
Fe	0.004	0.003	0.003	0.004	0.004	0.005	0.006	0.005	0.005	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003	0.004	0.002
Ni	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.001	0.002	0.004	0.006	0.003	0.004	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.004

Ba	0.002	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001
Pb	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.001	0.000	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.002	0.001	0.004	0.001	0.005
Zn	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000
Cu	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.002	0.001	0.000
Co	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.005	0.001	0.001	0.004	0.004	0.004	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002
Al	0.005	0.004	0.004	0.005	0.004	0.004	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
V	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ta	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Si	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.005	0.004	0.004	0.007	0.007	0.005	0.007	0.003	0.003	0.003	0.001
W	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

wt %	15II_b6_OxMn_R									15II_b7_OxMn_R					
Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6
MnO2	99.21	99.36	99.09	99.14	99.31	99.41	99.25	99.31	98.71	97.48	98.07	98.30	97.28	97.67	98.34
Fe2O3	0.23	0.23	0.25	0.22	0.27	0.21	0.22	0.27	0.32	0.26	0.27	0.20	0.27	0.32	0.21
NiO	0.04	0.03	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.01
K2O	0.03	0.00	0.11	0.00	0.02	0.00	0.10	0.00	0.01	0.19	0.08	0.00	0.17	0.10	0.30
BaO	0.01	0.00	0.07	0.01	0.10	0.00	0.06	0.00	0.11	0.06	0.13	0.08	0.09	0.08	0.20
PbO	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.04	0.06	0.03	0.05	0.00	0.00	0.07	0.01	0.05
Na2O	0.07	0.05	0.06	0.06	0.06	0.03	0.05	0.04	0.07	0.11	0.09	0.03	0.08	0.03	0.18
ZnO	0.03	0.12	0.15	0.08	0.08	0.09	0.15	0.10	0.00	0.12	0.12	0.05	0.00	0.12	0.11
CuO	0.03	0.08	0.08	0.04	0.11	0.11	0.05	0.01	0.04	0.10	0.09	0.07	0.04	0.06	0.05
CoO	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.04
MgO	0.00	0.01	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
CaO	0.18	0.22	0.17	0.23	0.29	0.19	0.19	0.20	0.21	0.19	0.19	0.13	0.19	0.17	0.10
Al2O3	0.03	0.06	0.06	0.03	0.02	0.03	0.04	0.03	0.09	0.05	0.08	0.02	0.06	0.06	0.04
Bi2O3	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.07	0.00	0.02	0.03	0.02	0.00	0.03
V2O3	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P2O5	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	0.02	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
Ta2O5	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.12	0.00	0.00	0.16
As2O5	0.04	0.01	0.02	0.00	0.06	0.06	0.02	0.00	0.02	0.02	0.04	0.00	0.06	0.00	0.00
SiO2	0.24	0.23	0.33	0.26	0.20	0.29	0.27	0.40	0.18	0.18	0.19	0.20	0.17	0.14	0.07
WO3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.04	0.10
SO3	0.02	0.01	0.00	0.03	0.02	0.07	0.04	0.02	0.05	0.02	0.04	0.05	0.02	0.01	0.05
Total	100.26	100.43	100.48	100.14	100.60	100.58	100.52	100.54	99.94	98.87	99.70	99.35	98.53	98.84	100.04
a.p.f.u. (com base em 2 oxigénios)															
Mn	0.990	0.990	0.988	0.990	0.989	0.989	0.989	0.988	0.989	0.989	0.987	0.991	0.990	0.991	0.989
Fe	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	0.003	0.004	0.003	0.003	0.002	0.003	0.004	0.002

Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.004	0.001	0.000	0.003	0.002	0.006
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.003	0.003	0.001	0.002	0.001	0.005
Zn	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001
Cu	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001
Co	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002
Al	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001
Bi	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
V	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Ta	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
As	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Si	0.003	0.003	0.005	0.004	0.003	0.004	0.004	0.006	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.001
W	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
S	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001

Ramsdellite

Tabela 12.13 – Dados obtidos, em microsonda eletrónica, de ramsdellite, em wt %. Os valores de SnO₂, TiO₂, Cr₂O₃, Au₂O, Ag₂O e ZrO₂ encontram-se abaixo do limite de deteção (cf. anexo 5 – tabela 12.8).

Amostra	14_b1_OxMn_pir				14sp1_b1_OxMn								
Óxidos wt%	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9
MnO ₂	97.25	99.11	99.30	98.10	99.11	99.31	99.73	99.42	99.46	99.10	99.28	96.07	96.89
Fe ₂ O ₃	0.56	0.44	0.36	0.50	0.39	0.45	0.28	0.30	0.56	0.35	0.32	1.17	1.16
NiO	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00
K ₂ O	0.66	0.24	0.13	0.32	0.27	0.16	0.26	0.21	0.14	0.29	0.11	0.50	0.11
BaO	0.95	0.47	0.28	0.67	0.37	0.27	0.30	0.27	0.24	0.41	0.19	0.79	0.23
PbO	0.26	0.05	0.09	0.23	0.12	0.06	0.03	0.00	0.10	0.14	0.02	0.31	0.26
Na ₂ O	0.20	0.11	0.07	0.13	0.09	0.11	0.04	0.08	0.08	0.10	0.07	0.24	0.20
ZnO	0.05	0.06	0.07	0.05	0.00	0.02	0.05	0.00	0.07	0.00	0.00	0.04	0.00
CuO	0.11	0.07	0.09	0.04	0.09	0.04	0.04	0.09	0.10	0.01	0.03	0.02	0.02
CoO	0.00	0.05	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00
MgO	0.01	0.04	0.02	0.03	0.03	0.00	0.01	0.03	0.00	0.01	0.04	0.08	0.07
CaO	0.04	0.04	0.03	0.06	0.04	0.01	0.01	0.00	0.04	0.02	0.06	0.04	0.05
Al ₂ O ₃	0.44	0.27	0.22	0.36	0.29	0.24	0.19	0.22	0.15	0.25	0.24	0.59	0.62
Bi ₂ O ₃	0.04	0.12	0.04	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.09	0.04	0.00	0.06	0.06
V ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
P ₂ O ₅	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ta ₂ O ₅	0.21	0.00	0.00	0.19	0.09	0.00	0.00	0.14	0.23	0.00	0.00	0.00	0.19
As ₂ O ₅	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
SiO ₂	0.27	0.14	0.11	0.15	0.11	0.10	0.14	0.10	0.10	0.13	0.15	0.24	0.35
WO ₃	0.00	0.00	0.00	0.26	0.31	0.00	0.00	0.17	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
SO ₃	0.06	0.03	0.07	0.12	0.02	0.06	0.03	0.09	0.04	0.06	0.09	0.15	0.15
Total	101.19	101.23	100.86	101.24	101.38	100.84	101.13	101.19	101.50	100.94	100.64	100.29	100.39
a.p.f.u. (com base em 2 oxigénios)													
Mn ⁴⁺	0.974	0.985	0.988	0.979	0.984	0.988	0.990	0.986	0.986	0.987	0.988	0.968	0.969
Fe ³⁺	0.006	0.005	0.004	0.005	0.004	0.005	0.003	0.003	0.006	0.004	0.003	0.013	0.013
Ni ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K ⁺	0.012	0.004	0.002	0.006	0.005	0.003	0.005	0.004	0.003	0.005	0.002	0.009	0.002
Ba ²⁺	0.005	0.003	0.002	0.004	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	0.004	0.001
Pb ²⁺	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001
Na ⁺	0.006	0.003	0.002	0.004	0.002	0.003	0.001	0.002	0.002	0.003	0.002	0.007	0.006
Zn ²⁺	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu ²⁺	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Co ²⁺	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg ²⁺	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.002	0.002
Ca ²⁺	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001
Al ³⁺	0.007	0.005	0.004	0.006	0.005	0.004	0.003	0.004	0.003	0.004	0.004	0.010	0.011
Bi ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
V ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
P ⁵⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ta ⁵⁺	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001
As ⁵⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Si ⁴⁺	0.004	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.004	0.005
W ⁶⁺	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S ⁶⁺	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.002	0.002

Coronadite

Tabela 12.14 – Dados obtidos, em microsonda eletrônica, de coronadite, em wt %. Os valores Bi_2O_3 , Cr_2O_3 , Au_2O , Ag_2O e ZrO_2 encontram-se abaixo do limite de detecção (cf. anexo 5 – tabela 12.8).

wt %	9XI_b3_oxMn_co	9xI_b3_coronad	15II_b1_OxMn_c															
Sample	2	3	1	2	4	5	6	7	8	9	13	15	16	17	18	19	20	21
MnO ₂	58.59	57.63	58.28	58.16	59.18	59.02	58.83	58.60	58.23	58.24	58.75	58.82	59.39	58.74	59.33	59.05	58.63	58.94
Mn ₂ O ₃	9.84	11.19	12.08	12.86	9.42	11.51	9.79	13.65	12.07	12.00	12.88	13.05	12.99	12.48	13.27	11.69	12.64	12.28
PbO	25.17	24.56	24.70	23.67	26.20	23.98	25.68	21.72	24.12	23.91	22.54	22.42	22.08	23.25	21.86	24.26	23.42	23.13
Fe ₂ O ₃	2.95	1.84	0.49	0.38	1.78	1.18	1.72	0.27	0.23	0.15	0.48	0.35	0.32	0.19	0.15	0.26	0.23	0.37
K ₂ O	0.08	0.09	0.09	0.15	0.20	0.18	0.11	0.20	0.13	0.15	0.19	0.17	0.20	0.14	0.22	0.25	0.15	0.19
BaO	0.76	0.67	0.69	0.63	0.50	0.70	0.66	0.80	0.56	0.62	0.91	0.86	0.85	0.69	0.88	0.65	0.79	0.81
Na ₂ O	0.06	0.04	0.04	0.04	0.08	0.08	0.09	0.04	0.08	0.09	0.05	0.07	0.11	0.10	0.06	0.10	0.04	0.10
MgO	0.02	0.00	0.03	0.00	0.01	0.01	0.00	0.02	0.04	0.01	0.01	0.00	0.02	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00
CaO	0.02	0.06	0.03	0.02	0.02	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.00	0.01	0.01	0.04	0.02	0.03	0.04
ZnO	0.17	0.12	0.06	0.00	0.02	0.08	0.08	0.02	0.00	0.08	0.03	0.06	0.00	0.00	0.00	0.04	0.09	0.17
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.00	0.03	0.01	0.00
CuO	0.00	0.05	0.00	0.00	0.05	0.01	0.04	0.04	0.05	0.00	0.02	0.07	0.10	0.03	0.05	0.09	0.03	0.01
CoO	0.08	0.04	0.01	0.00	0.07	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.04	0.07	0.50	0.40	0.42	0.49	0.44	0.55	0.50	0.57	0.57	0.54	0.58	0.65	0.77	0.34	0.59	0.57
V ₂ O ₃	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.04	0.03	0.00	0.03	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
SiO ₂	0.32	0.30	0.17	0.13	0.17	0.13	0.14	0.12	0.15	0.16	0.17	0.17	0.15	0.14	0.18	0.14	0.13	0.18
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO ₂	0.00	0.05	0.06	0.00	0.00	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.04	0.00	0.05	0.01	0.00	0.00
P ₂ O ₅	0.14	0.17	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.03	0.02	0.00	0.03	0.00	0.04
Ta ₂ O ₅	0.00	0.05	0.15	0.08	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.00
As ₂ O ₅	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
SO ₃	0.00	0.00	0.07	0.10	0.12	0.13	0.11	0.06	0.13	0.09	0.13	0.10	0.06	0.08	0.03	0.12	0.08	0.09
WO ₃	0.07	0.13	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.12	0.20
Total	98.31	97.08	97.69	96.65	98.26	97.73	97.79	96.23	96.50	96.22	96.96	96.74	96.97	96.65	97.13	97.15	96.98	97.12
a.p.f.u (com base em 9 catiões)																		
Mn ³⁺	1.390	1.591	1.702	1.811	1.339	1.609	1.393	1.897	1.710	1.702	1.790	1.816	1.796	1.748	1.828	1.648	1.770	1.714
Mn ⁴⁺	6.072	6.011	6.020	6.007	6.169	6.053	6.142	5.973	6.050	6.063	5.990	6.002	6.023	6.037	5.994	6.109	6.024	6.036
Pb ²⁺	1.016	0.997	0.993	0.952	1.063	0.958	1.044	0.862	0.976	0.969	0.895	0.891	0.872	0.930	0.860	0.977	0.937	0.922
Fe ³⁺	0.332	0.209	0.055	0.042	0.202	0.132	0.196	0.030	0.026	0.018	0.053	0.039	0.035	0.021	0.017	0.030	0.025	0.041
K ⁺	0.016	0.018	0.016	0.028	0.039	0.034	0.022	0.037	0.025	0.028	0.036	0.032	0.036	0.026	0.041	0.047	0.028	0.036
Ba ²⁺	0.045	0.039	0.041	0.037	0.029	0.041	0.039	0.046	0.033	0.036	0.053	0.050	0.049	0.040	0.050	0.038	0.046	0.047
Na ⁺	0.018	0.011	0.012	0.011	0.022	0.023	0.027	0.012	0.024	0.025	0.014	0.019	0.032	0.027	0.017	0.028	0.012	0.028
Mg ²⁺	0.003	0.000	0.008	0.000	0.002	0.003	0.000	0.004	0.008	0.003	0.003	0.000	0.003	0.008	0.004	0.000	0.001	0.000
Ca ²⁺	0.003	0.009	0.005	0.004	0.002	0.006	0.005	0.005	0.006	0.005	0.005	0.001	0.001	0.002	0.007	0.004	0.005	0.007
Zn ²⁺	0.019	0.013	0.007	0.000	0.002	0.009	0.009	0.002	0.000	0.009	0.003	0.007	0.000	0.000	0.000	0.004	0.010	0.018
Ni ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.001	0.004	0.001	0.002	0.003	0.004	0.006	0.000	0.004	0.001	0.000
Cu ²⁺	0.000	0.006	0.000	0.000	0.006	0.001	0.005	0.004	0.005	0.000	0.002	0.007	0.011	0.003	0.006	0.010	0.004	0.001
Co ²⁺	0.009	0.004	0.001	0.000	0.008	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.007	0.000	0.000	0.001	0.003	0.000	0.000	0.000
Al ³⁺	0.007	0.012	0.088	0.070	0.075	0.086	0.077	0.095	0.088	0.101	0.099	0.094	0.101	0.114	0.132	0.060	0.103	0.100
V ³⁺	0.001	0.000	0.001	0.002	0.002	0.005	0.003	0.000	0.004	0.000	0.002	0.002	0.002	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000

Si4+	0.047	0.046	0.025	0.019	0.025	0.020	0.021	0.018	0.023	0.024	0.024	0.025	0.022	0.021	0.026	0.022	0.020	0.027
Ti4+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sn4+	0.000	0.003	0.003	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.002	0.000	0.003	0.001	0.000	0.000
P5+	0.018	0.021	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.004	0.002	0.000	0.003	0.000	0.005
Ta5+	0.000	0.002	0.006	0.003	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000
As5+	0.000	0.002	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000
S6+	0.000	0.000	0.008	0.011	0.014	0.015	0.013	0.007	0.014	0.010	0.015	0.011	0.007	0.009	0.003	0.013	0.009	0.009
W6+	0.003	0.005	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.005	0.008

wt %	15II_coronadit								15VII_coronadi					15VII_b4_OxMn2	
Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	3	4	5	6	7	2	
MnO ₂	59.11	59.02	59.14	58.73	58.49	58.21	59.28	58.82	57.75	58.14	58.90	58.79	58.78	58.25	
Mn ₂ O ₃	7.58	8.35	10.30	9.53	9.69	12.53	11.84	11.92	11.40	12.36	11.82	12.34	10.39	11.16	
PbO	27.40	26.50	25.55	25.95	26.11	22.48	24.71	24.96	21.88	21.76	21.67	23.47	22.49	22.98	
Fe2O3	2.47	1.99	0.78	1.53	1.00	1.67	0.14	0.20	0.80	0.86	0.82	1.37	1.54	1.41	
K2O	0.16	0.17	0.11	0.09	0.11	0.09	0.17	0.12	0.11	0.16	0.11	0.08	0.12	0.07	
BaO	0.86	0.79	0.82	0.74	0.89	0.69	0.79	0.56	0.81	0.78	0.86	0.80	0.85	0.71	
Na2O	0.11	0.10	0.09	0.07	0.09	0.07	0.06	0.07	0.08	0.13	0.12	0.10	0.10	0.06	
MgO	0.00	0.03	0.02	0.02	0.00	0.02	0.02	0.02	0.04	0.08	0.06	0.07	0.08	0.05	
CaO	0.06	0.04	0.04	0.04	0.05	0.03	0.03	0.03	0.05	0.04	0.00	0.03	0.07	0.04	
ZnO	0.10	0.05	0.12	0.14	0.01	0.00	0.01	0.08	0.24	0.22	0.21	0.27	0.16	0.17	
NiO	0.06	0.02	0.00	0.00	0.04	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	
CuO	0.06	0.07	0.04	0.13	0.06	0.06	0.05	0.04	0.13	0.05	0.08	0.11	0.05	0.04	
CoO	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.07	0.06	0.05	0.12	0.07	0.00	
Al2O3	0.51	0.49	0.53	0.57	0.64	0.49	0.52	0.32	0.78	0.79	0.74	0.78	0.71	0.83	
V2O3	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	
SiO2	0.20	0.15	0.17	0.18	0.17	0.16	0.14	0.16	0.23	0.23	0.23	0.21	0.24	0.23	
TiO2	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	
SnO2	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.01	0.05	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.04	
P2O5	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.03	0.00	0.04	0.04	
Ta2O5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.03	0.09	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	
As2O5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	
SO3	0.15	0.11	0.08	0.14	0.15	0.14	0.09	0.08	0.13	0.09	0.10	0.13	0.17	0.11	
WO3	0.25	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.31	0.03	0.00	0.00	0.04	0.00	
Total	99.10	98.01	97.85	97.92	97.70	96.65	98.09	97.49	95.97	96.24	96.16	96.22	96.78	96.17	

a.p.f.u (com base em 9 cátions)														
Mn3+	1.086	1.199	1.462	1.359	1.387	1.747	1.658	1.683	1.725	1.649	1.717	1.465	1.569	1.611
Mn4+	6.211	6.215	6.155	6.139	6.144	5.954	6.089	6.092	5.951	6.026	5.998	6.077	6.005	5.985
Pb2+	1.121	1.087	1.035	1.056	1.068	0.895	0.988	1.006	0.872	0.867	0.861	0.945	0.903	0.927
Fe3+	0.282	0.228	0.089	0.174	0.115	0.186	0.016	0.023	0.090	0.096	0.091	0.154	0.173	0.159
K+	0.030	0.033	0.021	0.018	0.022	0.018	0.033	0.023	0.022	0.030	0.021	0.016	0.022	0.014
Ba2+	0.051	0.047	0.048	0.044	0.053	0.040	0.046	0.033	0.047	0.045	0.050	0.047	0.049	0.042
Na+	0.031	0.030	0.027	0.021	0.026	0.020	0.016	0.021	0.023	0.037	0.033	0.030	0.028	0.017
Mg2+	0.000	0.008	0.004	0.005	0.000	0.004	0.005	0.005	0.009	0.017	0.012	0.015	0.018	0.011
Ca2+	0.009	0.007	0.006	0.006	0.009	0.004	0.005	0.005	0.008	0.007	0.000	0.005	0.011	0.007

Zn2+	0.011	0.006	0.014	0.016	0.001	0.000	0.001	0.009	0.026	0.024	0.023	0.030	0.018	0.019
Ni2+	0.007	0.002	0.000	0.000	0.005	0.001	0.003	0.000	0.001	0.000	0.001	0.002	0.002	0.000
Cu2+	0.007	0.008	0.004	0.015	0.007	0.006	0.005	0.005	0.015	0.005	0.009	0.013	0.005	0.005
Co2+	0.001	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.009	0.007	0.006	0.014	0.009	0.000
Al3+	0.091	0.088	0.093	0.101	0.114	0.085	0.092	0.056	0.136	0.138	0.129	0.137	0.125	0.146
V3+	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Si4+	0.030	0.022	0.026	0.027	0.026	0.024	0.020	0.024	0.034	0.034	0.034	0.032	0.036	0.034
Ti4+	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000
Sn4+	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.001	0.003	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002
P5+	0.003	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.003	0.000	0.005	0.005
Ta5+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009	0.000	0.001	0.004	0.000	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000
As5+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
S6+	0.017	0.013	0.009	0.016	0.017	0.016	0.010	0.009	0.015	0.010	0.011	0.015	0.019	0.012
W6+	0.010	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.012	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000

wt %	15c_b2_OxMn_co			15c_b6_OxMn_co		15e_b1_OxMn_co			15e_b5_oxMn_co				15e_b6_OxMn_co			15II_b1_OxMn_c			15VII_b4_OxMn2	
Sample	1	2	3	1	2	1	2	5	1	2	4	5	6	1	2	10	11	12	14	1
MnO ₂	62.77	62.55	63.98	63.79	63.15	61.51	60.63	61.14	62.88	63.62	62.39	61.87	61.83	63.85	62.99	61.09	60.96	67.40	60.74	61.55
Mn ₂ O ₃	19.35	19.55	19.36	20.47	21.53	19.45	19.57	18.89	20.67	22.90	19.88	18.96	20.64	15.18	18.51	16.87	16.56	16.55	18.53	16.62
PbO	10.09	10.44	8.61	8.75	8.11	12.88	11.93	13.09	10.56	6.52	11.46	12.28	11.93	12.88	10.11	18.08	19.59	10.52	16.92	12.05
Fe ₂ O ₃	1.87	1.96	1.52	1.70	1.68	1.69	1.16	1.65	0.73	1.25	1.25	2.84	0.85	2.73	1.79	0.21	0.19	0.54	0.23	1.04
K ₂ O	1.06	1.03	1.21	1.06	1.08	0.71	0.79	0.68	0.94	1.09	0.92	0.93	0.78	1.30	1.25	0.69	0.55	1.91	0.66	0.93
BaO	1.65	1.60	1.93	1.32	1.25	1.00	1.01	1.06	1.10	0.94	0.85	0.39	0.96	2.24	1.93	0.87	0.83	0.92	0.88	2.07
Na ₂ O	0.24	0.19	0.30	0.32	0.29	0.18	0.20	0.19	0.25	0.35	0.27	0.23	0.24	0.13	0.17	0.17	0.14	0.32	0.14	0.18
MgO	0.01	0.03	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.02	0.02	0.03	0.01	0.00	0.01	0.00	0.03	0.01	0.06	0.00	0.11
CaO	0.03	0.03	0.05	0.07	0.05	0.03	0.04	0.04	0.08	0.04	0.02	0.02	0.08	0.03	0.03	0.03	0.04	0.06	0.01	0.06
ZnO	0.04	0.05	0.11	0.12	0.05	0.10	0.00	0.11	0.06	0.20	0.00	0.15	0.06	0.07	0.09	0.00	0.06	0.20	0.02	0.34
NiO	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.04	0.00	0.02	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.02
CuO	0.01	0.06	0.02	0.05	0.03	0.04	0.07	0.08	0.06	0.08	0.07	0.06	0.00	0.08	0.00	0.02	0.04	0.02	0.09	0.14
CoO	0.00	0.04	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.07	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.05
Al ₂ O ₃	0.58	0.55	0.71	0.66	0.67	1.16	1.33	1.16	1.27	0.80	0.84	0.16	1.16	0.52	0.59	0.66	0.62	0.48	0.58	0.93
V ₂ O ₃	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SiO ₂	0.16	0.16	0.18	0.15	0.15	0.24	0.23	0.22	0.23	0.19	0.17	0.11	0.22	0.11	0.09	0.15	0.13	0.14	0.18	0.22
TiO ₂	0.05	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
SnO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.07	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
P ₂ O ₅	0.00	0.02	0.02	0.04	0.00	0.00	0.04	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
Ta ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.10	0.06	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17
As ₂ O ₅	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00
SO ₃	0.00	0.03	0.04	0.00	0.08	0.11	0.16	0.09	0.13	0.04	0.03	0.06	0.10	0.03	0.00	0.08	0.05	0.02	0.11	0.09
WO ₃	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.02	0.06	0.00	0.11	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.15	0.03
Total	97.95	98.32	98.11	98.69	98.24	99.33	97.21	98.52	99.12	98.09	98.29	98.20	99.11	99.16	97.66	98.98	99.78	99.16	99.33	96.63
a.p.f.u (com base em 9 catiões)																				
Mn3+	2.017	2.036	1.990	2.089	2.196	2.028	2.068	1.991	2.117	2.306	2.074	1.997	2.141	1.602	1.941	1.841	1.814	1.694	2.001	1.788
Mn4+	5.945	5.917	5.977	5.915	5.853	5.826	5.822	5.855	5.853	5.821	5.912	5.920	5.827	6.121	5.999	6.058	6.070	6.270	5.958	6.014
Pb2+	0.372	0.384	0.313	0.316	0.292	0.475	0.446	0.488	0.383	0.232	0.423	0.457	0.438	0.481	0.375	0.698	0.759	0.381	0.646	0.458

Fe3+	0.193	0.202	0.154	0.171	0.170	0.174	0.121	0.172	0.074	0.125	0.129	0.295	0.087	0.284	0.185	0.023	0.021	0.054	0.024	0.110
K+	0.184	0.180	0.209	0.180	0.184	0.124	0.140	0.120	0.162	0.184	0.161	0.164	0.136	0.229	0.220	0.127	0.101	0.328	0.120	0.167
Ba2+	0.089	0.086	0.102	0.070	0.066	0.054	0.055	0.058	0.058	0.049	0.045	0.021	0.051	0.121	0.104	0.049	0.047	0.049	0.049	0.115
Na+	0.064	0.050	0.078	0.084	0.075	0.048	0.053	0.050	0.064	0.089	0.072	0.063	0.063	0.034	0.046	0.048	0.039	0.083	0.039	0.050
Mg2+	0.002	0.007	0.011	0.010	0.010	0.010	0.009	0.007	0.004	0.003	0.006	0.001	0.000	0.002	0.000	0.006	0.002	0.011	0.000	0.023
Ca2+	0.005	0.004	0.007	0.010	0.007	0.004	0.007	0.005	0.011	0.006	0.003	0.003	0.012	0.004	0.004	0.004	0.007	0.008	0.001	0.008
Zn2+	0.004	0.005	0.011	0.012	0.005	0.010	0.000	0.011	0.006	0.019	0.000	0.015	0.006	0.008	0.009	0.000	0.006	0.020	0.002	0.036
Ni2+	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.002	0.000	0.004	0.000	0.002	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.003	0.002
Cu2+	0.001	0.007	0.002	0.005	0.003	0.004	0.007	0.008	0.006	0.008	0.007	0.006	0.000	0.008	0.000	0.002	0.004	0.002	0.009	0.015
Co2+	0.000	0.004	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.007	0.000	0.000	0.003	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.006
Al3+	0.094	0.089	0.114	0.104	0.105	0.187	0.218	0.190	0.202	0.124	0.135	0.026	0.187	0.085	0.096	0.112	0.105	0.076	0.098	0.155
V3+	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Si4+	0.021	0.022	0.024	0.020	0.020	0.033	0.032	0.030	0.031	0.025	0.023	0.015	0.030	0.015	0.013	0.022	0.019	0.019	0.025	0.031
Ti4+	0.005	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Sn4+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.004	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
P5+	0.000	0.002	0.002	0.005	0.000	0.000	0.004	0.000	0.003	0.001	0.000	0.000	0.000	0.003	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004
Ta5+	0.000	0.000	0.000	0.004	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006
As5+	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
S6+	0.000	0.003	0.004	0.000	0.008	0.011	0.016	0.010	0.014	0.004	0.003	0.007	0.010	0.003	0.000	0.008	0.005	0.002	0.011	0.009
W6+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.001

Criptomelano

Tabela 12.15 – Dados obtidos, em microsonda eletrônica, de criptomelano, em wt %. Os valores de Cr₂O₃, Au₂O, ZrO₂ e SnO₂ encontram-se abaixo do limite de detecção (cf. anexo 5 – tabela 12.8).

Óxidos wt %	6Bb_b1_c				6Bb_b4_OxMn_c				6Bb_b5_OxMn_c				6Bb_b6_OxMn_c				6IA_B2_OxMn				6Bb_b4_OxMn_c			
Sample	2	1	2	4	1	2	3	4	5	1	2	3	2	3	4	5	6	1	2	4				
MnO ₂	74.05	74.70	74.83	74.05	74.85	74.05	74.84	74.85	74.84	76.52	75.93	77.63	74.77	74.62	74.77	74.62	73.94	74.70	74.83	74.05				
Mn ₂ O ₃	16.52	15.55	15.30	17.59	15.77	16.52	15.53	15.77	15.53	13.50	14.01	11.44	14.81	16.00	14.81	16.00	15.78	15.55	15.30	17.59				
K ₂ O	3.44	3.63	3.66	3.48	3.61	3.60	3.59	3.53	3.66	4.19	4.05	4.46	3.70	3.61	3.73	3.70	3.61	3.63	3.66	3.48				
BaO	2.87	2.55	2.70	2.12	2.59	2.41	2.29	3.24	3.36	2.52	2.49	3.01	2.66	2.26	3.40	3.63	2.68	2.55	2.70	2.12				
PbO	0.00	0.07	0.00	0.00	0.04	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.07	0.07	0.00	0.05	0.04	0.07	0.00	0.00				
Fe ₂ O ₃	0.22	0.34	0.36	0.11	0.22	0.23	0.69	0.74	0.50	1.55	1.60	1.65	0.68	0.24	0.76	0.43	0.28	0.34	0.36	0.11				
Na ₂ O	0.38	0.35	0.36	0.35	0.40	0.34	0.38	0.34	0.25	0.33	0.34	0.30	0.33	0.34	0.29	0.25	0.31	0.35	0.36	0.35				
MgO	0.02	0.06	0.04	0.01	0.03	0.02	0.01	0.07	0.06	0.01	0.01	0.00	0.04	0.04	0.09	0.06	0.02	0.06	0.04	0.01				
CaO	0.17	0.29	0.29	0.22	0.29	0.29	0.33	0.33	0.34	0.08	0.08	0.10	0.36	0.33	0.41	0.40	0.30	0.29	0.29	0.22				
ZnO	0.13	0.05	0.08	0.20	0.15	0.07	0.33	0.14	0.19	0.09	0.17	0.15	0.17	0.19	0.14	0.02	0.11	0.05	0.08	0.20				
NiO	0.04	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.04	0.03	0.00	0.03				
CuO	0.31	0.22	0.25	0.22	0.22	0.14	0.19	0.21	0.28	0.16	0.11	0.15	0.22	0.26	0.26	0.33	0.26	0.22	0.25	0.22				
CoO	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.09	0.01	0.00	0.00	0.08	0.04	0.05	0.01	0.05	0.02	0.00	0.00				
Al ₂ O ₃	0.00	0.14	0.15	0.06	0.06	0.07	0.17	0.08	0.14	0.09	0.09	0.09	0.09	0.05	0.14	0.14	0.06	0.14	0.15	0.06				
Bi ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.02	0.00	0.10	0.00	0.12	0.00	0.01	0.07	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00				
V ₂ O ₃	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00				
SiO ₂	0.08	0.08	0.05	0.08	0.09	0.06	0.08	0.08	0.09	0.08	0.07	0.06	0.09	0.09	0.08	0.08	0.11	0.08	0.05	0.08				
TiO ₂	0.02	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.04	0.03	0.00	0.02	0.01				
P ₂ O ₅	0.04	0.00	0.00	0.01	0.05	0.04	0.06	0.01	0.03	0.06	0.03	0.06	0.05	0.06	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01				
As ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.04	0.07	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00				
Ta ₂ O ₅	0.00	0.16	0.03	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.16	0.03	0.00				
SO ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
WO ₃	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.04	0.22	0.14	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00				
Ag ₂ O	0.02	0.07	0.04	0.00	0.00	0.06	0.02	0.03	0.04	0.00	0.03	0.04	0.01	0.05	0.04	0.03	0.02	0.07	0.04	0.00				
Total	98.31	98.30	98.30	98.53	98.42	98.11	98.66	99.51	99.44	99.57	99.54	99.44	98.32	98.27	99.06	99.82	97.78	98.30	98.30	98.53				
a.p.f.u. (com base em 9 cátions)																								
Mn3+	1.594	1.500	1.476	1.688	1.518	1.595	1.488	1.434	1.408	1.284	1.335	1.092	1.428	1.540	1.288	1.353	1.532	1.500	1.476	1.688				
Mn4+	6.500	6.544	6.557	6.457	6.544	6.497	6.515	6.555	6.571	6.615	6.573	6.733	6.553	6.528	6.635	6.614	6.521	6.544	6.557	6.457				
K+	0.558	0.587	0.592	0.559	0.582	0.582	0.576	0.574	0.594	0.669	0.647	0.713	0.598	0.583	0.607	0.605	0.587	0.587	0.592	0.559				
Ba2+	0.143	0.126	0.134	0.105	0.128	0.120	0.113	0.162	0.167	0.123	0.122	0.148	0.132	0.112	0.170	0.182	0.134	0.126	0.134	0.105				
Pb2+	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.002	0.000	0.002	0.001	0.002	0.000	0.000				
Fe3+	0.021	0.032	0.034	0.010	0.021	0.022	0.065	0.071	0.048	0.146	0.151	0.156	0.065	0.023	0.073	0.042	0.027	0.032	0.034	0.010				
Na+	0.093	0.087	0.089	0.086	0.098	0.084	0.094	0.084	0.062	0.080	0.082	0.073	0.081	0.083	0.072	0.063	0.076	0.087	0.089	0.086				
Mg2+	0.004	0.010	0.008	0.002	0.005	0.004	0.002	0.013	0.010	0.003	0.001	0.000	0.008	0.007	0.017	0.012	0.003	0.010	0.008	0.002				
Ca2+	0.024	0.040	0.039	0.029	0.040	0.040	0.044	0.045	0.046	0.010	0.011	0.013	0.049	0.044	0.055	0.055	0.041	0.040	0.039	0.029				
Zn2+	0.012	0.005	0.008	0.019	0.014	0.007	0.030	0.013	0.017	0.008	0.015	0.014	0.016	0.018	0.013	0.001	0.010	0.005	0.008	0.019				
Ni2+	0.004	0.003	0.000	0.003	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.002	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.005	0.003	0.000	0.003				

Cu2+	0.030	0.021	0.024	0.021	0.021	0.013	0.018	0.020	0.026	0.015	0.010	0.014	0.021	0.025	0.025	0.032	0.025	0.021	0.024	0.021
Co2+	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.009	0.001	0.000	0.000	0.008	0.004	0.005	0.001	0.005	0.002	0.000	0.000
Al3+	0.000	0.021	0.022	0.008	0.009	0.010	0.025	0.012	0.021	0.013	0.014	0.013	0.013	0.008	0.022	0.020	0.008	0.021	0.022	0.008
Bi3+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.004	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
V3+	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000
Si4+	0.010	0.010	0.006	0.010	0.011	0.008	0.010	0.010	0.012	0.010	0.009	0.008	0.012	0.011	0.010	0.010	0.013	0.010	0.006	0.010
Ti4+	0.002	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.003	0.003	0.000	0.002	0.000
P5+	0.004	0.000	0.000	0.001	0.005	0.004	0.007	0.001	0.003	0.006	0.003	0.007	0.005	0.006	0.002	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001
As5+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.003	0.005	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Ta5+	0.000	0.005	0.001	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.005	0.001	0.000
S6+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
W6+	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.007	0.005	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000
Ag+	0.002	0.004	0.003	0.000	0.000	0.004	0.001	0.002	0.003	0.000	0.002	0.003	0.000	0.003	0.002	0.002	0.001	0.004	0.003	0.000

Óxidos wt %	6_b1_OxMn_rom										6_b2_oxmn_rom							6_b3_OxMn_rom		
Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
MnO ₂	80.18	80.49	78.41	81.55	76.74	79.38	74.93	78.84	80.91	77.03	80.84	80.34	83.63	82.38	80.19	82.38	76.65	78.41	76.50	79.51
Mn ₂ O ₃	8.91	8.23	10.63	7.86	8.65	8.81	9.85	10.26	8.77	8.06	9.37	8.39	8.03	9.63	10.87	9.63	12.98	11.82	10.45	10.68
K ₂ O	5.23	5.45	4.66	5.56	5.06	5.40	4.21	4.86	5.53	5.21	5.33	5.12	5.90	6.98	4.92	5.45	4.16	4.51	4.40	4.76
BaO	1.72	1.41	2.15	1.31	1.64	0.92	3.11	1.90	1.23	1.70	2.04	1.97	0.98	0.15	1.54	1.15	2.13	2.04	2.68	2.32
PbO	0.03	0.11	0.05	0.03	0.02	0.02	0.03	0.00	0.04	0.03	0.01	0.00	0.09	0.04	0.02	0.06	0.00	0.10	0.09	0.02
Fe ₂ O ₃	1.63	1.76	1.15	1.52	1.07	1.02	2.27	1.04	1.34	1.15	1.04	1.46	0.88	0.29	0.57	0.52	0.96	0.89	2.46	0.64
Na ₂ O	0.31	0.29	0.36	0.32	0.27	0.29	0.29	0.36	0.28	0.28	0.23	0.41	0.31	0.13	0.39	0.41	0.39	0.42	0.24	0.40
MgO	0.02	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.03	0.01
CaO	0.13	0.14	0.21	0.13	0.08	0.13	0.19	0.18	0.11	0.08	0.14	0.07	0.10	0.06	0.16	0.09	0.23	0.15	0.26	0.21
ZnO	0.10	0.05	0.08	0.06	0.16	0.13	0.20	0.04	0.00	0.04	0.19	0.22	0.23	0.07	0.22	0.08	0.13	0.09	0.33	0.11
NiO	0.00	0.00	0.04	0.00	0.02	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.04	0.00	0.02	0.02	0.00	0.02	0.04
CuO	0.16	0.19	0.26	0.20	0.16	0.19	0.27	0.22	0.20	0.18	0.19	0.16	0.11	0.11	0.23	0.16	0.26	0.34	0.26	0.20
CoO	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.03	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05	0.02	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.01
Al ₂ O ₃	0.17	0.10	0.19	0.09	0.16	0.09	0.23	0.15	0.08	0.16	0.15	0.21	0.07	0.03	0.12	0.09	0.09	0.19	0.26	0.11
Bi ₂ O ₃	0.02	0.04	0.08	0.06	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.07	0.00	0.11	0.00	0.00	0.07	0.00
V ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01
SiO ₂	0.15	0.12	0.10	0.10	0.06	0.16	0.13	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.07	0.01	0.10	0.09	0.10	0.13	0.17	0.09
TiO ₂	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
P ₂ O ₅	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.04	0.01	0.07	0.07	0.02	0.05	0.00	0.00	0.03	0.00	0.06	0.11	0.06
As ₂ O ₅	0.01	0.01	0.00	0.00	0.05	0.01	0.05	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.05	0.02	0.03
Ta ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00
SO ₃	0.02	0.05	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.01	0.04	0.02	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.01
WO ₃	0.00	0.01	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.41	0.00
Ag ₂ O	0.04	0.02	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03
Total	98.88	98.50	98.57	98.85	94.24	96.60	95.96	98.26	98.68	94.14	99.74	98.51	100.77	100.05	99.36	100.37	98.09	99.26	98.92	99.24
a.p.f.u. (com base em 9 cátions)																				
Mn3+	0.845	0.783	1.017	0.744	0.862	0.852	0.973	0.982	0.831	0.803	0.883	0.799	0.745	0.588	1.026	0.897	1.248	1.120	1.003	1.014
Mn4+	6.911	6.958	6.814	7.013	6.947	6.972	6.725	6.855	6.970	6.970	6.922	6.955	7.049	7.237	6.876	6.974	6.694	6.755	6.669	6.857
K+	0.831	0.869	0.747	0.882	0.845	0.875	0.697	0.780	0.879	0.870	0.841	0.818	0.918	1.070	0.778	0.852	0.670	0.717	0.708	0.757

Ba2+	0.084	0.069	0.106	0.064	0.084	0.046	0.158	0.093	0.060	0.087	0.099	0.097	0.047	0.007	0.075	0.055	0.105	0.100	0.132	0.113
Pb2+	0.001	0.004	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.003	0.001	0.001	0.002	0.000	0.003	0.003	0.001
Fe3+	0.153	0.166	0.109	0.142	0.106	0.097	0.222	0.098	0.126	0.113	0.097	0.137	0.081	0.026	0.053	0.048	0.092	0.084	0.233	0.060
Na+	0.074	0.069	0.088	0.076	0.069	0.071	0.073	0.089	0.068	0.072	0.055	0.099	0.073	0.031	0.094	0.097	0.096	0.102	0.059	0.096
Mg2+	0.003	0.000	0.005	0.004	0.000	0.000	0.005	0.001	0.000	0.003	0.004	0.000	0.002	0.000	0.003	0.000	0.000	0.002	0.006	0.002
Ca2+	0.017	0.019	0.028	0.017	0.012	0.018	0.027	0.024	0.015	0.011	0.018	0.010	0.014	0.008	0.021	0.011	0.031	0.020	0.035	0.028
Zn2+	0.009	0.004	0.007	0.005	0.016	0.012	0.019	0.003	0.000	0.004	0.017	0.020	0.021	0.006	0.020	0.007	0.012	0.008	0.030	0.010
Ni2+	0.000	0.000	0.004	0.000	0.002	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000	0.003	0.003	0.000	0.004	0.000	0.002	0.002	0.000	0.002	0.004
Cu2+	0.015	0.018	0.024	0.018	0.016	0.018	0.027	0.021	0.019	0.017	0.017	0.015	0.010	0.010	0.021	0.015	0.024	0.032	0.024	0.019
Co2+	0.001	0.000	0.000	0.002	0.001	0.003	0.003	0.004	0.000	0.000	0.000	0.001	0.005	0.002	0.001	0.005	0.000	0.000	0.000	0.001
Al3+	0.025	0.015	0.028	0.014	0.025	0.014	0.035	0.023	0.012	0.024	0.022	0.031	0.011	0.004	0.017	0.013	0.013	0.028	0.038	0.016
Bi3+	0.000	0.001	0.002	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.003	0.000	0.000	0.002	0.000
V3+	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001
Si4+	0.019	0.015	0.013	0.012	0.008	0.020	0.017	0.011	0.011	0.012	0.011	0.011	0.008	0.002	0.012	0.011	0.012	0.016	0.021	0.011
Ti4+	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.003	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000
P5+	0.004	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009	0.004	0.001	0.007	0.007	0.003	0.005	0.000	0.000	0.003	0.000	0.007	0.012	0.006
As5+	0.001	0.001	0.000	0.000	0.003	0.001	0.003	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.003	0.001	0.002
Ta5+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000
S6+	0.002	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.001	0.004	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.001
W6+	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.013	0.000
Ag+	0.002	0.002	0.000	0.000	0.002	0.002	0.000	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002

Óxidos wt %	6_b4_OcMn_rom					6_b5_oxMn					6_b6_oxMn_crp					15e_b4_OxMn_cr				
Sample	1	2	3	4	5	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
MnO ₂	77.76	78.02	77.39	77.15	76.76	78.54	80.33	81.78	79.69	78.19	77.58	77.01	80.06	79.68	78.60	77.79	77.93	77.79	80.06	81.78
Mn ₂ O ₃	12.70	13.01	11.79	13.34	12.70	9.65	10.62	9.15	9.87	10.20	8.16	7.72	8.32	8.84	8.40	7.98	8.08	10.54	8.32	9.15
K ₂ O	4.40	4.33	4.30	4.24	4.19	4.99	5.00	5.35	4.78	4.86	5.49	5.28	5.37	5.07	5.38	5.43	5.33	4.21	2.49	2.60
BaO	2.40	1.99	2.71	1.98	2.33	1.49	1.66	0.59	1.99	1.86	1.62	1.98	1.85	2.28	2.00	1.74	1.91	3.15	6.52	6.31
PbO	0.00	0.02	0.07	0.08	0.04	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.06	0.00	0.81	0.64
Fe ₂ O ₃	0.45	0.27	1.26	0.94	0.80	1.55	1.10	1.62	1.23	1.07	1.14	1.25	0.92	0.89	0.72	0.95	0.83	1.26	2.65	0.90
Na ₂ O	0.35	0.44	0.32	0.40	0.39	0.33	0.45	0.45	0.42	0.33	0.16	0.19	0.32	0.39	0.27	0.20	0.22	0.45	0.24	0.25
MgO	0.01	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	0.03
CaO	0.21	0.17	0.17	0.18	0.20	0.14	0.10	0.22	0.20	0.22	0.09	0.10	0.11	0.14	0.09	0.09	0.08	0.25	0.02	0.02
ZnO	0.19	0.20	0.28	0.18	0.26	0.06	0.00	0.16	0.26	0.03	0.03	0.11	0.04	0.06	0.00	0.04	0.07	0.30	0.09	0.00
NiO	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00
CuO	0.22	0.24	0.27	0.16	0.16	0.14	0.12	0.10	0.24	0.19	0.08	0.11	0.15	0.18	0.09	0.12	0.14	0.24	0.09	0.01
CoO	0.01	0.00	0.00	0.01	0.05	0.02	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.07
Al ₂ O ₃	0.11	0.17	0.17	0.09	0.16	0.11	0.10	0.03	0.08	0.15	0.14	0.15	0.14	0.14	0.13	0.15	0.18	0.11	1.38	1.18
Bi ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.05	0.00	0.03	0.09	0.05	0.03	0.00	0.11	0.03	0.05	0.11	0.11	0.00
V ₂ O ₃	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SiO ₂	0.10	0.08	0.11	0.10	0.12	0.09	0.09	0.07	0.10	0.11	0.07	0.07	0.09	0.11	0.08	0.10	0.08	0.12	0.18	0.15
TiO ₂	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.07	0.03
P ₂ O ₅	0.03	0.04	0.08	0.06	0.04	0.02	0.07	0.00	0.05	0.01	0.01	0.04	0.00	0.00	0.02	0.03	0.05	0.03	0.01	0.00
As ₂ O ₅	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.03	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.05	0.06	0.08
Ta ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.04	0.00	0.03	0.21	0.11	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00

SO3	0.02	0.02	0.00	0.02	0.02	0.00	0.02	0.01	0.00	0.03	0.02	0.00	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
WO3	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00
Ag2O	0.00	0.04	0.04	0.03	0.01	0.06	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.05	0.05	0.02	0.04	0.00
Total	98.99	99.04	98.97	99.03	98.34	97.28	99.77	99.81	98.99	97.33	94.93	94.24	97.43	97.90	96.05	94.74	95.13	98.82	103.37	103.20

a.p.f.u. (com base em 9 catiões)

Mn3+	1.210	1.236	1.127	1.270	1.219	0.931	0.998	0.855	0.937	0.984	0.808	0.770	0.801	0.850	0.823	0.790	0.798	1.012	1.365	1.543
Mn4+	6.735	6.736	6.724	6.672	6.696	6.880	6.859	6.943	6.877	6.856	6.975	6.986	7.004	6.958	6.992	7.000	6.995	6.786	6.266	6.311
K+	0.704	0.690	0.689	0.677	0.674	0.807	0.787	0.839	0.761	0.786	0.911	0.884	0.867	0.817	0.883	0.901	0.883	0.678	0.411	0.430
Ba2+	0.118	0.097	0.134	0.097	0.115	0.074	0.080	0.028	0.097	0.092	0.083	0.102	0.092	0.113	0.101	0.089	0.097	0.156	0.331	0.321
Pb2+	0.000	0.001	0.002	0.003	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000	0.028	0.022
Fe3+	0.042	0.026	0.119	0.088	0.076	0.148	0.102	0.149	0.115	0.102	0.111	0.124	0.088	0.085	0.069	0.093	0.081	0.120	0.259	0.088
Na+	0.085	0.106	0.079	0.096	0.096	0.081	0.107	0.106	0.100	0.082	0.040	0.049	0.078	0.095	0.068	0.051	0.055	0.109	0.060	0.062
Mg2+	0.001	0.001	0.004	0.000	0.003	0.000	0.002	0.002	0.003	0.004	0.001	0.002	0.004	0.000	0.000	0.000	0.001	0.007	0.000	0.005
Ca2+	0.029	0.022	0.022	0.024	0.027	0.020	0.013	0.029	0.027	0.029	0.013	0.014	0.014	0.019	0.013	0.012	0.011	0.034	0.003	0.002
Zn2+	0.018	0.019	0.026	0.017	0.024	0.006	0.000	0.014	0.023	0.003	0.003	0.010	0.004	0.006	0.000	0.004	0.007	0.028	0.009	0.000
Ni2+	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000
Cu2+	0.020	0.023	0.025	0.015	0.015	0.013	0.011	0.009	0.023	0.018	0.008	0.011	0.014	0.017	0.009	0.012	0.014	0.023	0.009	0.001
Co3+	0.001	0.000	0.000	0.001	0.005	0.002	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.007
Al3+	0.017	0.024	0.025	0.013	0.023	0.017	0.015	0.004	0.012	0.022	0.022	0.024	0.021	0.021	0.020	0.023	0.028	0.016	0.211	0.181
Bi3+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.000	0.001	0.003	0.002	0.001	0.000	0.004	0.001	0.002	0.004	0.004	0.000
V3+	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Si4+	0.012	0.010	0.013	0.012	0.015	0.011	0.011	0.008	0.012	0.014	0.010	0.009	0.011	0.014	0.010	0.013	0.010	0.015	0.023	0.019
Ti4+	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.006	0.003
P5+	0.003	0.004	0.008	0.006	0.004	0.002	0.007	0.000	0.005	0.002	0.002	0.004	0.000	0.000	0.002	0.003	0.006	0.003	0.001	0.000
As5+	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.003	0.004	0.005
Ta5+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.008	0.004	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000
S6+	0.002	0.002	0.000	0.002	0.002	0.000	0.002	0.001	0.000	0.003	0.002	0.000	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000
W6+	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000
Ag+	0.000	0.002	0.002	0.002	0.001	0.004	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.003	0.003	0.001	0.003	0.000

Óxidos wt %	15e_b6_OxMn_cr				15II_b1_OxMn				15II_b2_OxMn_c						15II_b3_OxMn_c							
Sample	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7
MnO ₂	76.36	76.01	72.50	77.05	76.87	77.05	75.17	75.29	76.36	73.14	77.07	73.03	76.11	76.01	75.00	75.30	73.17	72.50	74.49	76.88	73.89	75.30
Mn ₂ O ₃	14.44	14.76	18.51	14.29	14.37	14.29	14.11	15.21	14.44	16.55	14.12	15.96	15.35	14.76	15.77	16.02	18.32	18.51	16.46	14.23	17.07	16.02
K ₂ O	2.94	2.92	2.77	2.90	4.03	3.94	3.85	3.72	3.90	3.44	4.35	3.33	4.06	3.86	3.59	3.76	3.41	3.30	3.64	3.35	4.10	3.45
BaO	3.67	3.55	5.40	3.54	1.18	1.22	1.35	1.32	1.39	1.82	0.88	1.68	1.05	1.46	1.81	1.52	1.39	1.37	1.60	2.62	1.27	1.52
PbO	2.20	2.95	0.27	2.81	0.38	0.28	0.37	0.23	0.20	1.56	0.15	2.60	0.23	0.03	0.05	0.03	0.06	0.14	0.00	0.09	0.14	0.00
Fe ₂ O ₃	0.60	0.72	0.28	1.23	0.79	0.90	1.62	0.85	1.16	0.62	0.55	0.68	0.50	0.54	0.19	0.27	0.23	0.49	0.33	0.72	0.58	1.09
Na ₂ O	0.26	0.27	0.30	0.23	0.51	0.63	0.53	0.54	0.51	0.43	0.46	0.41	0.48	0.54	0.55	0.46	0.44	0.40	0.40	0.47	0.55	0.45
MgO	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.00	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01	0.00	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03	0.05	0.00	0.02
CaO	0.02	0.07	0.04	0.02	0.14	0.14	0.09	0.13	0.12	0.04	0.07	0.04	0.06	0.08	0.10	0.13	0.09	0.10	0.11	0.13	0.07	0.10
ZnO	0.17	0.11	0.00	0.12	0.15	0.02	0.00	0.00	0.20	0.10	0.05	0.11	0.00	0.08	0.08	0.14	0.03	0.22	0.11	0.06	0.14	0.19
NiO	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.03	0.00
CuO	0.06	0.00	0.05	0.03	0.07	0.05	0.05	0.04	0.07	0.06	0.06	0.12	0.06	0.18	0.06	0.06	0.04	0.05	0.09	0.07	0.06	0.01
CoO	0.07	0.00	0.00	0.02	0.07	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	0.04	0.06	0.02	0.00	0.06	0.03	0.03	0.00	0.02

Al2O3	0.72	0.73	1.22	0.59	0.36	0.36	0.54	0.51	0.44	0.33	0.26	0.32	0.30	0.53	0.75	0.68	0.66	0.73	0.96	0.74	0.29	0.53
Bi2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.07	0.07	0.00	0.10	0.00	0.00	0.04
V2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
SiO2	0.07	0.06	0.08	0.08	0.17	0.14	0.17	0.16	0.16	0.11	0.08	0.11	0.12	0.15	0.15	0.22	0.16	0.19	0.18	0.14	0.12	0.28
TiO2	0.02	0.02	0.04	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.02	0.00	0.05	0.00	0.00
P2O5	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.08	0.04	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.03	0.03	0.04	0.06	0.01
As2O5	0.00	0.04	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.08	0.01	0.00	0.00	0.07	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
Ta2O5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.07	0.06	0.00	0.13	0.00	0.00	0.04	0.13	0.00	0.00	0.06	0.01
SO3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.05	0.03	0.00	0.04	0.06	0.02	0.00	0.00	0.03	0.10	0.04	0.05	0.10	0.05	0.04	0.00	0.00
WO3	0.12	0.14	0.15	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.12	0.35	0.00	0.04	0.00	0.12
Ag2O	0.03	0.01	0.08	0.00	0.02	0.01	0.03	0.05	0.03	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.04	0.02
Total	101.75	102.38	101.70	103.03	99.15	99.17	98.11	98.21	99.06	98.67	98.28	98.61	98.38	98.49	98.39	98.91	98.35	98.75	98.62	98.61	98.83	98.91

a.p.f.u. (com base em 9 cátions)																						
Mn3+	1.591	1.578	1.600	1.579	1.359	1.350	1.350	1.453	1.368	1.599	1.345	1.553	1.463	1.405	1.503	1.519	1.750	1.764	1.564	1.526	1.353	1.622
Mn4+	6.378	6.370	6.338	6.355	6.608	6.611	6.536	6.532	6.572	6.421	6.668	6.456	6.588	6.572	6.494	6.485	6.348	6.277	6.431	6.436	6.640	6.382
K+	0.485	0.481	0.455	0.480	0.639	0.623	0.617	0.595	0.619	0.558	0.694	0.543	0.649	0.616	0.574	0.597	0.545	0.527	0.580	0.539	0.653	0.550
Ba2+	0.186	0.180	0.273	0.180	0.057	0.059	0.066	0.065	0.068	0.091	0.043	0.084	0.052	0.071	0.089	0.074	0.068	0.067	0.078	0.129	0.062	0.074
Pb2+	0.077	0.103	0.009	0.098	0.013	0.009	0.013	0.008	0.007	0.053	0.005	0.089	0.008	0.001	0.002	0.001	0.002	0.005	0.000	0.003	0.005	0.000
Fe3+	0.058	0.070	0.027	0.120	0.074	0.084	0.153	0.080	0.109	0.060	0.052	0.066	0.047	0.051	0.018	0.026	0.022	0.046	0.031	0.068	0.055	0.103
Na+	0.066	0.066	0.075	0.058	0.122	0.150	0.129	0.132	0.123	0.105	0.111	0.102	0.116	0.130	0.134	0.112	0.107	0.098	0.096	0.114	0.132	0.109
Mg2+	0.000	0.002	0.002	0.002	0.001	0.006	0.000	0.005	0.001	0.003	0.004	0.001	0.001	0.008	0.009	0.006	0.007	0.007	0.006	0.009	0.000	0.003
Ca2+	0.003	0.010	0.006	0.003	0.019	0.019	0.012	0.018	0.016	0.006	0.009	0.006	0.008	0.011	0.013	0.017	0.012	0.014	0.015	0.017	0.009	0.013
Zn2+	0.016	0.011	0.000	0.011	0.014	0.001	0.000	0.000	0.018	0.009	0.004	0.010	0.000	0.007	0.007	0.013	0.003	0.021	0.011	0.006	0.013	0.018
Ni2+	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000	0.003	0.000
Cu2+	0.006	0.000	0.005	0.003	0.006	0.005	0.005	0.004	0.006	0.006	0.006	0.011	0.005	0.017	0.006	0.006	0.003	0.005	0.008	0.006	0.005	0.001
Co3+	0.007	0.000	0.000	0.002	0.007	0.002	0.000	0.003	0.000	0.000	0.002	0.002	0.002	0.004	0.006	0.002	0.000	0.006	0.003	0.003	0.000	0.002
Al3+	0.109	0.111	0.185	0.090	0.052	0.053	0.080	0.075	0.064	0.050	0.038	0.049	0.044	0.078	0.111	0.100	0.098	0.108	0.141	0.110	0.043	0.078
Bi3+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.000	0.003	0.000	0.000	0.001
V3+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.003	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Si4+	0.009	0.007	0.011	0.011	0.021	0.017	0.021	0.020	0.020	0.014	0.010	0.013	0.015	0.019	0.019	0.027	0.020	0.023	0.022	0.018	0.015	0.034
Ti4+	0.002	0.002	0.004	0.003	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.001	0.002	0.000	0.004	0.000	0.000
P5+	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.003	0.008	0.005	0.000	0.006	0.000	0.005	0.000	0.002	0.002	0.000	0.000	0.003	0.003	0.004	0.006	0.001
As5+	0.000	0.003	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.005	0.001	0.000	0.000	0.004	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Ta5+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.000	0.005	0.000	0.000	0.001	0.004	0.000	0.000	0.002	0.000
S6+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.005	0.002	0.000	0.004	0.006	0.002	0.000	0.000	0.003	0.010	0.004	0.005	0.009	0.005	0.003	0.000	0.000
W6+	0.004	0.005	0.005	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.004	0.011	0.000	0.001	0.000	0.004
Ag+	0.002	0.000	0.006	0.000	0.001	0.000	0.002	0.003	0.002	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.002	0.002

Óxidos wt %	15II_b6_OxMn_c	15II_b7_OxMn_c			15VII_b1_OxMn1_c		15VII_b1_OxMn3_c				15VII_b2_OxMn_1					15VII_b3_OxMn				
Sample	1	1	2	3	2	3	1	2	3	4	4	5	6	8	9	10	1	2	3	5
MnO ₂	73.55	74.43	73.61	74.95	75.62	76.95	75.58	75.43	73.87	74.53	74.72	72.00	72.80	75.43	74.59	74.56	73.24	73.55	73.50	73.36
Mn ₂ O ₃	17.11	17.36	17.29	16.05	14.22	12.93	15.15	16.24	15.92	15.47	16.42	14.51	17.60	16.24	16.56	16.70	17.92	17.90	16.85	17.87
K2O	3.16	3.70	3.60	3.82	3.72	4.04	3.53	2.95	3.25	3.46	3.40	3.26	3.10	3.50	3.31	3.31	3.26	3.29	3.28	3.50
BaO	1.66	1.43	1.05	1.34	1.99	1.96	1.97	2.30	2.13	2.11	1.61	2.36	1.82	1.52	1.74	1.70	1.40	1.38	1.95	1.06
PbO	0.22	0.01	0.08	0.05	0.13	0.05	0.08	0.23	0.13	0.02	0.36	0.35	0.29	0.43	0.32	0.53	0.24	0.14	0.40	0.06

Fe2O3	0.99	0.40	0.47	0.53	0.57	0.78	0.40	0.50	0.55	0.66	0.34	0.63	0.29	0.25	0.44	0.46	0.23	0.22	0.25	0.53
Na2O	0.57	0.39	0.46	0.43	0.49	0.49	0.56	0.53	0.56	0.48	0.55	0.40	0.44	0.54	0.56	0.54	0.53	0.53	0.52	0.50
MgO	0.06	0.02	0.04	0.04	0.03	0.04	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.08	0.08	0.05	0.04	0.04	0.02	0.03	0.06	0.04
CaO	0.17	0.08	0.07	0.08	0.15	0.15	0.23	0.15	0.20	0.22	0.08	0.16	0.10	0.08	0.11	0.09	0.08	0.07	0.10	0.07
ZnO	0.17	0.10	0.03	0.25	0.37	0.29	0.17	0.16	0.25	0.24	0.23	0.23	0.27	0.17	0.14	0.17	0.16	0.10	0.18	0.12
NiO	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.02	0.03	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00
CuO	0.06	0.08	0.05	0.03	0.08	0.07	0.04	0.00	0.09	0.12	0.03	0.07	0.10	0.13	0.07	0.09	0.01	0.11	0.07	0.06
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	0.00	0.04	0.00	0.01	0.01	0.01	0.08	0.03	0.00	0.00	0.06	0.05	0.03	0.03
Al2O3	0.59	0.28	0.48	0.31	0.54	0.58	0.85	1.01	0.89	0.67	0.83	1.41	1.18	0.67	0.98	0.94	0.66	0.66	1.02	0.41
Bi2O3	0.00	0.02	0.00	0.04	0.00	0.04	0.08	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.07
V2O3	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.04	0.00
SiO2	0.15	0.08	0.11	0.08	0.10	0.11	0.21	0.24	0.20	0.15	0.17	0.27	0.24	0.16	0.21	0.23	0.18	0.19	0.23	0.16
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.05	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
P2O5	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.06	0.01	0.04	0.02	0.01	0.05
As2O5	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.04	0.00
Ta2O5	0.39	0.00	0.01	0.10	0.00	0.00	0.00	0.24	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00
SO3	0.07	0.01	0.04	0.06	0.01	0.06	0.05	0.07	0.15	0.07	0.04	0.04	0.14	0.01	0.04	0.05	0.08	0.06	0.11	0.10
WO3	0.00	0.00	0.22	0.00	0.05	0.05	0.09	0.22	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.08	0.44	0.31
Ag2O	0.01	0.00	0.03	0.01	0.02	0.04	0.06	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02
Total	99.00	98.39	97.69	98.17	98.11	98.77	99.15	100.45	98.36	98.37	98.84	95.91	98.54	99.33	99.23	99.56	98.22	98.43	99.11	98.37
a.p.f.u. (com base em 9 cátions)																				
Mn3+	1.628	1.659	1.660	1.536	1.364	1.230	1.436	1.693	1.522	1.480	1.560	1.423	1.678	1.537	1.567	1.578	1.713	1.706	1.603	1.705
Mn4+	6.359	6.460	6.421	6.517	6.592	6.651	6.505	6.277	6.416	6.477	6.451	6.416	6.305	6.489	6.411	6.403	6.360	6.370	6.352	6.360
K+	0.504	0.593	0.580	0.612	0.599	0.644	0.560	0.474	0.520	0.555	0.541	0.535	0.496	0.556	0.525	0.525	0.523	0.526	0.523	0.559
Ba2+	0.081	0.070	0.052	0.066	0.098	0.096	0.096	0.113	0.105	0.104	0.079	0.119	0.089	0.074	0.085	0.083	0.069	0.068	0.096	0.052
Pb2+	0.007	0.000	0.003	0.002	0.004	0.002	0.003	0.008	0.004	0.001	0.012	0.012	0.010	0.015	0.011	0.018	0.008	0.005	0.014	0.002
Fe3+	0.093	0.038	0.045	0.050	0.054	0.073	0.037	0.048	0.052	0.063	0.032	0.061	0.028	0.023	0.041	0.043	0.022	0.021	0.024	0.050
Na+	0.139	0.095	0.113	0.106	0.121	0.119	0.136	0.129	0.136	0.118	0.134	0.101	0.106	0.131	0.136	0.131	0.130	0.128	0.127	0.121
Mg2+	0.011	0.004	0.008	0.007	0.006	0.008	0.008	0.009	0.007	0.007	0.007	0.015	0.015	0.009	0.007	0.008	0.003	0.006	0.011	0.008
Ca2+	0.022	0.010	0.009	0.011	0.020	0.020	0.030	0.020	0.027	0.030	0.010	0.022	0.013	0.011	0.014	0.012	0.011	0.009	0.013	0.009
Zn2+	0.016	0.009	0.003	0.023	0.034	0.026	0.016	0.015	0.023	0.022	0.021	0.022	0.025	0.015	0.013	0.015	0.015	0.009	0.017	0.011
Ni2+	0.003	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.002	0.003	0.002	0.000	0.002	0.000	0.000
Cu2+	0.006	0.007	0.004	0.003	0.007	0.007	0.004	0.000	0.009	0.012	0.003	0.007	0.009	0.012	0.007	0.008	0.001	0.011	0.007	0.006
Co3+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.005	0.000	0.004	0.004	0.000	0.001	0.001	0.008	0.003	0.000	0.000	0.006	0.005	0.003	0.003
Al3+	0.087	0.041	0.072	0.046	0.080	0.086	0.125	0.149	0.132	0.099	0.122	0.214	0.174	0.098	0.143	0.137	0.098	0.098	0.150	0.061
Bi3+	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.003	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.002
V3+	0.001	0.000	0.003	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.001	0.004	0.000
Si4+	0.019	0.009	0.014	0.010	0.013	0.014	0.027	0.030	0.026	0.019	0.022	0.035	0.030	0.020	0.026	0.028	0.023	0.024	0.029	0.020
Ti4+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.004	0.001	0.002	0.000	0.001	0.000	0.005	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005
P5+	0.005	0.001	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.006	0.001	0.005	0.002	0.001	0.006
As5+	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.003	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.003	0.000
Ta5+	0.013	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.008	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000
S6+	0.006	0.001	0.003	0.005	0.001	0.006	0.005	0.006	0.014	0.007	0.004	0.004	0.013	0.001	0.004	0.005	0.008	0.005	0.011	0.010
W6+	0.000	0.000	0.007	0.000	0.002	0.002	0.003	0.007	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.003	0.014	0.010
Ag+	0.001	0.000	0.002	0.001	0.001	0.002	0.004	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.003	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001

Óxidos wt %	15VII_b4_OxMn1							15VII_b5_OxMn	15VII_C_OxMn	15VII_F_OxMn				9XI_b1_oxMn_ro									
Sample	2	3	4	5	6	7	9	2	4	1	2	3	6	1	2	3	5	6	7	8	9	10	
MnO ₂	73.69	73.06	73.12	73.29	73.12	73.29	73.69	74.14	73.59	73.29	73.12	73.29	73.69	76.08	76.48	77.01	76.48	77.41	75.95	76.48	77.41	75.95	
Mn ₂ O ₃	15.16	16.34	16.74	15.56	16.74	15.56	15.16	16.71	17.01	15.56	16.74	15.56	15.16	13.27	13.24	12.73	13.24	12.79	13.24	13.24	12.79	13.24	
K ₂ O	3.48	3.28	2.57	3.48	3.27	2.97	2.16	3.48	3.38	2.75	2.77	2.00	2.29	3.62	2.95	3.74	3.61	2.97	3.07	2.37	3.84	3.62	
BaO	2.03	1.75	2.99	1.92	1.67	2.55	4.26	1.65	1.77	3.16	3.37	4.34	3.97	1.75	3.48	1.67	1.91	2.72	2.90	4.91	1.44	1.74	
PbO	0.16	0.42	0.61	0.35	0.23	1.29	2.77	0.08	0.54	0.30	0.32	2.25	1.07	2.00	1.81	1.98	1.78	1.89	1.81	2.04	1.75	1.98	
Fe ₂ O ₃	0.22	0.23	1.45	0.25	0.20	1.02	1.78	0.22	0.55	0.16	0.16	0.28	0.23	0.17	0.24	0.27	0.21	0.40	0.30	0.86	0.20	0.26	
Na ₂ O	0.43	0.51	0.35	0.43	0.50	0.36	0.20	0.51	0.48	0.43	0.39	0.36	0.37	0.53	0.57	0.54	0.55	0.52	0.53	0.48	0.55	0.56	
MgO	0.08	0.01	0.05	0.06	0.07	0.07	0.03	0.04	0.03	0.04	0.05	0.03	0.03	0.05	0.04	0.04	0.02	0.04	0.03	0.05	0.02	0.04	
CaO	0.10	0.09	0.08	0.09	0.10	0.09	0.10	0.08	0.06	0.15	0.12	0.12	0.11	0.17	0.17	0.17	0.14	0.16	0.17	0.16	0.13	0.15	
ZnO	0.30	0.22	0.34	0.20	0.20	0.23	0.08	0.17	0.16	0.29	0.23	0.36	0.42	0.75	0.77	0.73	0.78	0.77	0.74	0.80	0.78	0.72	
NiO	0.00	0.02	0.00	0.00	0.05	0.01	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.01	0.02	0.04	0.00	0.01	0.00	
CuO	0.11	0.06	0.14	0.10	0.04	0.05	0.11	0.04	0.04	0.09	0.08	0.05	0.10	0.10	0.10	0.08	0.12	0.12	0.15	0.14	0.10	0.13	
CoO	0.01	0.06	0.08	0.03	0.09	0.06	0.02	0.03	0.07	0.06	0.02	0.01	0.03	0.15	0.17	0.13	0.18	0.11	0.07	0.20	0.15	0.13	
Al ₂ O ₃	1.22	1.04	0.68	1.20	0.91	0.81	1.30	0.76	0.36	0.90	0.95	0.91	0.91	0.08	0.10	0.09	0.09	0.10	0.08	0.12	0.09	0.10	
Bi ₂ O ₃	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
V ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	
SiO ₂	0.26	0.23	0.21	0.26	0.22	0.20	0.40	0.20	0.14	0.19	0.15	0.19	0.18	0.12	0.13	0.14	0.14	0.13	0.14	0.11	0.14	0.12	
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.04	0.03	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.02	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	
P ₂ O ₅	0.04	0.01	0.07	0.11	0.05	0.00	0.04	0.05	0.05	0.03	0.01	0.03	0.03	0.02	0.04	0.02	0.00	0.01	0.05	0.05	0.00	0.02	
As ₂ O ₅	0.00	0.04	0.00	0.02	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.05	0.03	0.01	0.01	
Ta ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26	0.00	0.18	
SO ₃	0.07	0.08	0.09	0.06	0.11	0.05	0.08	0.03	0.02	0.06	0.05	0.02	0.05	0.06	0.01	0.00	0.06	0.02	0.01	0.00	0.03	0.08	
WO ₃	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.07	0.00	0.17	0.00	0.20	0.00	0.00	0.16	0.15	0.00	0.00	0.08	0.01	0.00	0.00	0.21	
Ag ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.04	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00	0.02	0.02	0.04	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.04	0.04	0.06	
Total	97.36	97.45	99.57	97.50	97.61	98.69	102.36	98.37	98.44	97.54	98.91	99.82	98.69	99.19	100.53	99.34	99.30	100.28	99.35	102.37	99.47	99.30	
a.p.f.u. (com base em 9 cátions)																							
Mn3+	1.460	1.576	1.744	1.498	1.610	1.550	1.659	1.594	1.633	1.748	1.774	1.837	1.827	1.279	1.378	1.222	1.272	1.441	1.402	1.416	1.223	1.275	
Mn4+	6.450	6.401	6.205	6.413	6.386	6.366	6.103	6.427	6.421	6.283	6.252	6.175	6.202	6.660	6.562	6.716	6.676	6.535	6.563	6.457	6.724	6.648	
K+	0.561	0.529	0.425	0.562	0.527	0.494	0.366	0.556	0.544	0.442	0.446	0.332	0.374	0.585	0.482	0.601	0.581	0.487	0.503	0.396	0.615	0.584	
Ba2+	0.101	0.087	0.152	0.095	0.083	0.130	0.222	0.081	0.088	0.156	0.167	0.222	0.200	0.087	0.175	0.082	0.094	0.137	0.146	0.252	0.071	0.086	
Pb2+	0.005	0.014	0.021	0.012	0.008	0.045	0.099	0.003	0.018	0.010	0.011	0.079	0.037	0.068	0.062	0.067	0.060	0.066	0.062	0.072	0.059	0.068	
Fe3+	0.021	0.022	0.141	0.024	0.019	0.100	0.178	0.020	0.052	0.016	0.016	0.027	0.022	0.016	0.023	0.025	0.020	0.039	0.029	0.085	0.019	0.025	
Na+	0.107	0.126	0.087	0.105	0.123	0.091	0.051	0.124	0.117	0.105	0.095	0.091	0.091	0.130	0.141	0.133	0.134	0.129	0.131	0.121	0.133	0.136	
Mg2+	0.016	0.002	0.010	0.012	0.013	0.014	0.007	0.007	0.006	0.007	0.010	0.006	0.006	0.009	0.007	0.008	0.003	0.008	0.005	0.010	0.003	0.008	
Ca2+	0.013	0.013	0.012	0.012	0.014	0.013	0.015	0.011	0.008	0.020	0.017	0.016	0.015	0.022	0.023	0.022	0.019	0.022	0.024	0.023	0.018	0.020	
Zn2+	0.028	0.020	0.032	0.018	0.018	0.022	0.008	0.016	0.015	0.027	0.021	0.035	0.040	0.070	0.072	0.068	0.073	0.073	0.070	0.078	0.073	0.068	
Ni2+	0.000	0.002	0.000	0.000	0.005	0.001	0.003	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.003	0.001	0.002	0.004	0.000	0.001	0.000	
Cu2+	0.011	0.005	0.013	0.010	0.003	0.005	0.011	0.003	0.004	0.009	0.008	0.005	0.010	0.010	0.010	0.007	0.012	0.012	0.014	0.013	0.010	0.012	
Co3+	0.001	0.006	0.008	0.003	0.009	0.006	0.003	0.003	0.007	0.006	0.002	0.001	0.003	0.016	0.017	0.013	0.018	0.011	0.008	0.021	0.015	0.014	
Al3+	0.182	0.155	0.105	0.179	0.136	0.124	0.203	0.113	0.054	0.133	0.141	0.140	0.137	0.011	0.015	0.013	0.013	0.015	0.012	0.018	0.014	0.015	
Bi3+	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
V3+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.003	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	
Si4+	0.033	0.029	0.028	0.033	0.027	0.026	0.053	0.025	0.017	0.024	0.019	0.025	0.023	0.015	0.016	0.017	0.018	0.017	0.018	0.015	0.017	0.015	
Ti4+	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.004	0.002	0.000	0.000	0.002	0.002	0.000	0.002	0.002	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	

P5+	0.004	0.001	0.008	0.012	0.005	0.000	0.004	0.005	0.005	0.003	0.001	0.004	0.003	0.002	0.004	0.002	0.000	0.001	0.005	0.006	0.000	0.002
As5+	0.000	0.002	0.000	0.002	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.003	0.002	0.001	0.001
Ta5+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009	0.000	0.006
S6+	0.007	0.007	0.008	0.006	0.011	0.005	0.008	0.003	0.002	0.005	0.005	0.002	0.005	0.005	0.001	0.000	0.006	0.002	0.001	0.000	0.002	0.007
W6+	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.002	0.000	0.006	0.000	0.006	0.000	0.000	0.005	0.005	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.007
Ag+	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.003	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.003	0.002	0.004

Óxidos wt %		9XI_b4_OxMn_cr					9XI_b5_OxMn_cr						
Sample		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7
MnO ₂		78.29	76.47	78.72	77.87	77.53	76.13	77.12	77.47	77.36	77.64	76.24	77.02
Mn ₂ O ₃		11.74	12.24	10.59	11.87	11.75	12.34	12.00	10.91	11.90	11.45	12.33	10.71
K ₂ O		4.17	3.99	4.30	4.07	4.09	3.98	4.15	4.15	4.15	4.14	3.98	4.04
BaO		1.15	1.68	1.52	1.34	1.29	1.74	1.66	1.78	1.33	1.42	2.05	2.27
PbO		1.91	2.25	2.14	1.89	2.08	2.23	1.98	2.40	2.21	2.32	1.97	2.14
Fe ₂ O ₃		0.20	0.32	0.40	0.23	0.69	0.71	0.71	0.89	0.74	0.57	0.98	1.12
Na ₂ O		0.53	0.45	0.50	0.54	0.52	0.36	0.42	0.42	0.47	0.49	0.38	0.40
MgO		0.01	0.02	0.00	0.02	0.01	0.06	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.03
CaO		0.14	0.11	0.14	0.15	0.11	0.10	0.10	0.11	0.08	0.13	0.10	0.12
ZnO		0.66	0.55	0.64	0.60	0.58	0.52	0.40	0.54	0.59	0.45	0.55	0.51
NiO		0.02	0.00	0.00	0.04	0.04	0.00	0.04	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00
CuO		0.10	0.04	0.09	0.05	0.08	0.08	0.03	0.05	0.08	0.07	0.00	0.05
CoO		0.09	0.12	0.11	0.14	0.10	0.13	0.12	0.03	0.13	0.14	0.06	0.16
Al ₂ O ₃		0.19	0.38	0.30	0.27	0.24	0.31	0.33	0.42	0.15	0.33	0.33	0.48
Bi ₂ O ₃		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
V ₂ O ₃		0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
SiO ₂		0.13	0.16	0.13	0.12	0.13	0.10	0.16	0.15	0.11	0.15	0.16	0.15
TiO ₂		0.01	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.06
P ₂ O ₅		0.02	0.08	0.00	0.05	0.03	0.08	0.06	0.06	0.11	0.05	0.13	0.08
As ₂ O ₅		0.05	0.02	0.00	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ta ₂ O ₅		0.00	0.30	0.20	0.02	0.22	0.01	0.00	0.01	0.37	0.04	0.10	0.00
SO ₃		0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.02	0.03	0.03	0.01
WO ₃		0.00	0.08	0.00	0.04	0.16	0.15	0.07	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00
Ag ₂ O		0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.03	0.00	0.00	0.02	0.02
Total		99.45	99.30	99.77	99.31	99.70	99.03	99.49	99.43	99.84	99.55	99.45	99.37
a.p.f.u. (com base em 9 catiões)													
Mn3+		1.121	1.178	1.011	1.135	1.123	1.192	1.149	1.048	1.137	1.096	1.184	1.030
Mn4+		6.787	6.688	6.830	6.765	6.732	6.679	6.706	6.760	6.719	6.752	6.653	6.731
K+		0.667	0.644	0.688	0.652	0.656	0.645	0.666	0.668	0.666	0.665	0.641	0.652
Ba2+		0.057	0.083	0.075	0.066	0.063	0.087	0.082	0.088	0.066	0.070	0.101	0.112
Pb2+		0.064	0.077	0.072	0.064	0.070	0.076	0.067	0.081	0.075	0.079	0.067	0.073
Fe3+		0.019	0.030	0.037	0.022	0.065	0.068	0.067	0.084	0.070	0.054	0.093	0.106
Na+		0.130	0.111	0.121	0.131	0.127	0.088	0.102	0.103	0.113	0.119	0.093	0.097
Mg2+		0.001	0.003	0.000	0.004	0.001	0.011	0.004	0.004	0.002	0.005	0.004	0.006
Ca2+		0.019	0.015	0.019	0.020	0.015	0.014	0.014	0.015	0.011	0.017	0.013	0.016
Zn2+		0.061	0.051	0.060	0.056	0.054	0.048	0.038	0.050	0.055	0.042	0.051	0.048

Ni2+	0.002	0.000	0.000	0.004	0.004	0.000	0.004	0.000	0.000	0.001	0.003	0.000
Cu2+	0.010	0.003	0.008	0.005	0.008	0.008	0.003	0.005	0.008	0.007	0.000	0.004
Co3+	0.009	0.012	0.011	0.014	0.010	0.014	0.012	0.003	0.013	0.014	0.006	0.016
Al3+	0.028	0.057	0.044	0.040	0.036	0.046	0.050	0.062	0.023	0.049	0.049	0.072
Bi3+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
V3+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Si4+	0.016	0.020	0.016	0.015	0.016	0.012	0.020	0.018	0.014	0.018	0.020	0.019
Ti4+	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.005
P5+	0.002	0.009	0.000	0.005	0.003	0.008	0.007	0.006	0.012	0.005	0.013	0.009
As5+	0.003	0.002	0.000	0.000	0.002	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ta5+	0.000	0.010	0.007	0.001	0.007	0.000	0.000	0.000	0.013	0.001	0.004	0.000
S6+	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.003	0.000	0.002	0.003	0.003	0.001
W6+	0.000	0.002	0.000	0.001	0.005	0.005	0.002	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000
Ag+	0.003	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.002	0.000	0.000	0.002	0.001

Manganomelano

Tabela 12.16 - Dados obtidos, em microsonda eletrônica, de manganomelano, em wt %. Os valores de Cr_2O_3 , Au_2O , ZrO_2 e SnO_2 encontram-se abaixo do limite de detecção (cf. anexo 5 – tabela 12.8).

Óxidos wt %	6Bb_b4_OxMn_c	15VII_b2_OxMn_1	15VII_F_OxMn		9XI_b2_oxMn_co		6		7	
Sample	3	7	4	5	1	2	3	5	6	7
MnO ₂	64.95	62.55	67.41	68.99	69.25	67.49	68.09	66.38	69.60	69.59
Mn ₂ O ₃	22.79	24.42	18.06	18.90	10.75	7.61	10.21	7.90	10.13	10.15
K ₂ O	1.55	0.98	1.82	2.07	2.33	1.70	1.92	1.46	2.38	2.33
BaO	5.04	3.67	5.30	5.07	5.21	5.77	5.34	5.79	5.42	5.32
PbO	0.03	0.56	1.70	0.83	8.00	7.09	9.30	8.34	7.52	7.44
Fe ₂ O ₃	0.94	2.98	1.76	0.20	2.24	5.60	2.56	4.91	2.62	2.61
Na ₂ O	0.09	0.20	0.36	0.41	0.18	0.30	0.23	0.26	0.19	0.19
MgO	0.09	0.05	0.05	0.06	0.04	0.16	0.09	0.16	0.04	0.07
CaO	0.19	0.06	0.09	0.11	0.01	0.08	0.02	0.09	0.03	0.02
ZnO	0.14	0.17	0.24	0.32	0.13	0.56	0.22	0.81	0.12	0.19
NiO	0.04	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00	0.03	0.00	0.02
CuO	0.19	0.07	0.05	0.02	0.10	0.17	0.12	0.07	0.12	0.12
CoO	0.03	0.12	0.02	0.04	0.05	0.15	0.09	0.14	0.09	0.11
Al ₂ O ₃	0.79	0.83	0.40	0.81	1.08	0.86	0.92	0.99	1.12	1.16
V ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SiO ₂	0.21	0.23	0.12	0.17	0.20	0.27	0.16	0.26	0.19	0.17
TiO ₂	0.01	0.03	0.05	0.03	0.02	0.06	0.00	0.04	0.05	0.03
P ₂ O ₅	0.11	0.03	0.03	0.02	0.19	0.23	0.24	0.24	0.19	0.19
As ₂ O ₅	0.00	0.07	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.05	0.02
Ta ₂ O ₅	0.03	0.00	0.12	0.08	0.00	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00
SO ₃	0.00	0.03	0.04	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02

WO3	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	97.23	97.04	97.65	98.37	99.82	98.28	99.51	97.86	99.83	99.75
a.p.f.u. (com base em 9 cátions)										
Mn3+	2.261	2.422	1.809	1.858	1.095	0.788	1.057	0.829	1.029	1.030
Mn4+	5.855	5.638	6.134	6.162	6.410	6.348	6.401	6.329	6.425	6.421
K+	0.258	0.163	0.305	0.341	0.397	0.296	0.333	0.256	0.405	0.397
Ba2+	0.257	0.187	0.273	0.257	0.273	0.307	0.284	0.313	0.283	0.278
Pb2+	0.001	0.020	0.060	0.029	0.288	0.260	0.340	0.309	0.270	0.267
Fe3+	0.093	0.292	0.175	0.019	0.226	0.573	0.262	0.510	0.263	0.262
Na+	0.023	0.051	0.092	0.102	0.046	0.080	0.060	0.069	0.048	0.049
Mg2+	0.018	0.010	0.010	0.012	0.008	0.033	0.018	0.034	0.008	0.014
Ca2+	0.026	0.008	0.012	0.015	0.002	0.012	0.003	0.013	0.004	0.003
Zn2+	0.014	0.016	0.024	0.030	0.012	0.057	0.022	0.083	0.011	0.019
Ni2+	0.004	0.000	0.000	0.002	0.002	0.001	0.000	0.003	0.000	0.002
Cu2+	0.019	0.007	0.005	0.002	0.010	0.017	0.013	0.007	0.012	0.012
Co2+	0.003	0.012	0.002	0.004	0.005	0.016	0.010	0.015	0.009	0.012
Al3+	0.122	0.128	0.063	0.123	0.171	0.137	0.148	0.161	0.176	0.183
V3+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Si4+	0.027	0.030	0.016	0.022	0.027	0.036	0.022	0.036	0.026	0.023
Ti4+	0.001	0.003	0.005	0.003	0.002	0.006	0.000	0.005	0.005	0.003
P5+	0.012	0.003	0.003	0.002	0.022	0.026	0.027	0.028	0.021	0.022
As5+	0.000	0.005	0.002	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.003	0.002
Ta5+	0.001	0.000	0.004	0.003	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000
S6+	0.000	0.002	0.004	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
W6+	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Anexo 7 – Química de Rocha Total

Tabela 12.17 – Dados obtidos nas análises de química de rocha total utilizando os métodos anallíticos INAA, FUS-ICP e GRAV.

Elemento analisado	Au	As	Br	Cr	Ir	Sc	Se	Sb	Mass	SiO2	Al2O3	Fe2O3(T)	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	LOI	Total
Unidade	ppb	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	g	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Limite de Deteção	2	0.5	0.5	5	5	0.1	3	0.2		0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01		0.01
Método Analítico	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	GRAV	FUS-ICP
TM-6	8	37	< 0.5	7	< 5	9.1	< 3	5.5	44.6	12.22	0.28	74.61	2.456	0.05	0.03	0.03	0.13	0.006	0.14	10.41	100.4
TM-8 IV	4	114	< 0.5	14	< 5	6	< 3	104	45.4	8.87	1.44	60.25	15.94	0.03	0.03	0.04	0.37	0.052	0.44	7.22	94.69
TM-11	< 2	25.3	< 0.5	12	< 5	7.3	< 3	22	42.4	10.98	0.41	69.55	9.995	0.09	0.07	0.03	0.07	0.005	0.1	7.78	99.07
TM-14	< 2	6.6	< 0.5	17	< 5	9.5	< 3	8.3	49.3	2.6	0.62	77.45	6.238	0.06	0.02	0.16	0.08	0.036	0.04	9.47	96.78
TM-15	< 2	16	< 0.5	9	< 5	7.9	< 3	13	45.8	8.49	0.33	66.97	13.93	0.09	0.03	0.21	0.36	0.01	0.06	9.49	99.97
TM-16	< 2	15.8	< 0.5	11	< 5	5.2	< 3	19.2	49.1	11.64	0.13	82.98	0.915	0.52	0.03	0.01	< 0.01	0.006	0.27	3.98	100.5

Tabela 12.18 – Dados obtidos nas análises de química de rocha total utilizando os métodos anallíticos FUS-ICP, TD-ICP e FUS-MS..

Elemento analisado	Sc	Be	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	S	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	In	Sn	Sb	Cs	Ba
Unidade	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Limite de Deteção	1	1	5	20	1	1	1	1	0.5	0.001	1	0.5	5	1	2	0.5	1	0.2	2	0.3	0.1	1	0.2	0.1	2
Método Analítico	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-MS	FUS-MS	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	TD-ICP	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-ICP	FUS-MS	FUS-ICP	FUS-MS	FUS-MS	TD-ICP	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-ICP
TM-6	9	4	< 5	< 20	4	8	320	476	2.9	0.015	7	1.6	55	2	38	47.9	< 1	0.2	2	1.5	5.2	< 1	6	0.1	862
TM-8 IV	8	5	27	< 20	237	40	1200	1960	3.8	0.051	14	2.5	129	3	190	71	11	1.9	12	10.3	3.8	1	117	0.1	19850
TM-11	9	2	17	< 20	34	11	552	3280	15.3	0.044	10	1.1	25	1	56	29.3	< 1	< 0.2	3	5.1	3.9	1	22.5	0.1	2210
TM-14	14	1	29	< 20	63	12	136	678	2.1	0.096	7	1	8	2	108	34.6	< 1	0.6	< 2	4.1	2.9	< 1	9.3	< 0.1	15560
TM-15	11	2	25	< 20	158	28	176	1210	5	0.035	10	1.2	18	3	23	33.4	< 1	0.9	3	5.1	2.5	< 1	14.5	0.1	1956
TM-16	7	4	25	< 20	39	79	10	923	1	0.027	3	0.8	17	< 1	4	37.3	< 1	< 0.2	3	2.1	2.9	< 1	17	< 0.1	81

Tabela 12.19 – Dados obtidos nas análises de química de rocha total utilizando os métodos anallíticos FUS-ICP e TD-ICP.

Elemento analisado	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U
Unidade	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Limite de Deteção	0.05	0.05	0.01	0.05	0.01	0.005	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01	0.002	0.1	0.01	0.5	0.05	3	0.1	0.05	0.01
Método Analítico	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	TD-ICP	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS
TM-6	39.5	91.9	11.1	47.6	16.9	4.63	19.3	3.03	15	2.38	6.47	0.989	7.41	1.16	< 0.1	< 0.01	140	0.14	105	< 0.1	0.32	2.83
TM-8 IV	94.5	196	20.4	87.7	26.9	6.47	24.9	3.41	16.4	2.51	6.53	0.886	5.91	0.94	0.5	0.1	0.6	5.94	> 5000	12.5	1.37	3.85
TM-11	24.7	109	6.39	29.8	11.9	3.14	12	1.92	9.42	1.39	3.64	0.579	4.25	0.672	< 0.1	0.01	144	0.23	2420	65.5	0.11	2.86
TM-14	8.94	31.6	3.78	18.2	9.33	2.7	11.3	2.18	11.6	1.78	4.8	0.777	5.52	0.853	0.1	0.06	184	0.32	1240	0.1	0.3	0.61
TM-15	14.2	51.8	4.5	21.5	9.17	2.54	11	2.03	10.3	1.61	4.31	0.671	4.91	0.769	0.1	< 0.01	295	1.65	2880	< 0.1	0.29	0.46
TM-16	17.2	31.9	3.87	16.2	5.54	1.58	7.66	1.59	9.77	1.73	4.94	0.771	5.5	0.863	< 0.1	< 0.01	516	0.06	660	0.4	0.14	0.19

Tabela 12.20 – Resultado dos óxidos e S (wt %) obtidos em química de rocha total com base em Fus – ICP. LOI – Loss on Ignition.

Minério	Amostra	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (T)	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	LOI	Total
Tipo I-A	TM-16	11.64	0.01	0.13	82.98	0.92	0.52	0.03	0.01	0.01	0.27	0.03	3.98	100.50
Tipo I-B	TM-6	12.22	0.01	0.28	74.61	2.46	0.05	0.03	0.03	0.13	0.14	0.02	10.41	100.40
	TM-8 IV	8.87	0.05	1.44	60.25	15.94	0.03	0.03	0.04	0.37	0.44	0.05	7.22	94.69
Tipo II	TM-11	10.98	0.01	0.41	69.55	10.00	0.09	0.07	0.03	0.07	0.10	0.04	7.78	99.07
	TM-14	2.60	0.04	0.62	77.45	6.24	0.06	0.02	0.16	0.08	0.04	0.10	9.47	96.78
	TM-15	8.49	0.01	0.33	66.97	13.93	0.09	0.03	0.21	0.36	0.06	0.04	9.49	99.97

Tabela 12.21 - Resultados dos elementos traço (ppm) obtidos em química de rocha total.

Minério	Amostra	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ba	Pb	Th	U
Tipo I-A	TM-16	5.20	25.00	11.00	39.00	79.00	10.00	923.00	15.80	4.00	3.00	81.00	660.00	0.14	0.19
Tipo I-B	TM-6	9.10	5.00	7.00	4.00	8.00	320.00	476.00	37.00	38.00	2.00	862.00	105.00	0.32	2.83
	TM-8 IV	6.00	27.00	14.00	237.00	40.00	1200.00	1960.00	114.00	190.00	12.00	19850.00	5000.00	1.37	3.85
Tipo II	TM-11	7.30	17.00	12.00	34.00	11.00	552.00	3280.00	25.30	56.00	3.00	2210.00	2420.00	0.11	2.86
	TM-14	9.50	29.00	17.00	63.00	12.00	136.00	678.00	6.60	108.00	2.00	15560.00	1240.00	0.30	0.61
	TM-15	7.90	25.00	9.00	158.00	28.00	176.00	1210.00	16.00	23.00	3.00	1956.00	2880.00	0.29	0.46

Tabela 12.22 - Resultados dos elementos de terras raras (ppm) obtidos em química de rocha total.

Minério	Amostra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Tipo I-A	TM-16	17.20	31.90	3.87	16.20	5.54	1.58	7.66	1.59	9.77	1.73	4.94	0.77	5.50	0.86
Tipo I-B	TM-6	39.50	91.90	11.10	47.60	16.90	4.63	19.30	3.03	15.00	2.38	6.47	0.99	7.41	1.16
	TM-8 IV	94.50	196.00	20.40	87.70	26.90	6.47	24.90	3.41	16.40	2.51	6.53	0.89	5.91	0.94
Tipo II	TM-11	24.70	109.00	6.39	29.80	11.90	3.14	12.00	1.92	9.42	1.39	3.64	0.58	4.25	0.67
	TM-14	8.94	31.60	3.78	18.20	9.33	2.70	11.30	2.18	11.60	1.78	4.80	0.78	5.52	0.85
	TM-15	14.20	51.80	4.50	21.50	9.17	2.54	11.00	2.03	10.30	1.61	4.31	0.67	4.91	0.77

Tabela 12.23 – Estatística dos elementos de terras raras dos minérios do sector de Toca do Mocho.

Minério	Amostra	ΣETR (ppm)	ΣTRL (ppm)	ΣTRP (ppm)	Eu/Eu*	Ce/Ce*	La/Ce	La _N /Sm _N	Gd _N /Yb _N
Tipo I-A	TM 16	109.11	83.95	25.16	0.74	0.92	0.54	1.95	1.13
Tipo I-B	TM 6	267.37	230.93	36.44	0.78	1.03	0.43	1.47	2.11
	TM 8IV	493.46	456.87	36.59	0.76	1.05	0.48	2.21	3.41
Tipo II	TM 11	218.80	196.93	21.87	0.80	2.03	0.23	1.31	2.29
	TM 14	113.36	85.85	27.51	0.80	1.27	0.28	0.60	1.66
	TM 15	139.31	114.71	24.60	0.77	1.52	0.27	0.97	1.82